

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3985319号
(P3985319)

(45) 発行日 平成19年10月3日(2007. 10. 3)

(24) 登録日 平成19年7月20日(2007. 7. 20)

(51) Int. Cl.

F I

C O 9 D 183/04 (2006. 01)

C O 9 D 183/04

C O 9 D 5/44 (2006. 01)

C O 9 D 5/44

Z

請求項の数 8 (全 43 頁)

(21) 出願番号	特願平10-11818	(73) 特許権者	000002886
(22) 出願日	平成10年1月23日(1998. 1. 23)		大日本インキ化学工業株式会社
(65) 公開番号	特開平11-209694		東京都板橋区坂下3丁目35番58号
(43) 公開日	平成11年8月3日(1999. 8. 3)	(74) 代理人	100124970
審査請求日	平成16年5月7日(2004. 5. 7)		弁理士 河野 通洋
		(72) 発明者	大岡 正隆
			奈良県奈良市登美ヶ丘6-11-4
		(72) 発明者	工藤 伸一
			大阪府泉大津市条南町4-17-107
		(72) 発明者	木下 宏司
			大阪府豊中市寺内1-4-28-102
		審査官	滝口 尚良
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電着塗料及び塗装物

(57) 【特許請求の範囲】

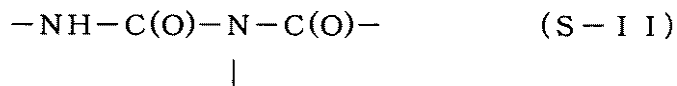
【請求項1】

ポリシロキサン(A)と当該ポリシロキサン以外の重合体(B)とからなり、これを水性化してなるアニオン性基もしくはカチオン性基を含有する水性樹脂(W)を必須成分とする電着塗料であって、前記した水性樹脂(W)が、アリアル基もしくはシクロアルキル基と加水分解性基が共に結合した珪素原子および/またはアリアル基もしくはシクロアルキル基と水酸基が共に結合した珪素原子を有するポリシロキサンセグメント(A-2)と、アニオン性基もしくはカチオン性基なる親水性基を有する重合体セグメント(B-1)より構成される複合樹脂(C-3)と、珪素原子に結合した加水分解性基および/または珪素原子に結合した水酸基を有するポリシロキサン(p)を、混合せしめ、さらに必要に応じて、縮合せしめたのち、水性媒体中に分散もしくは溶解せしめて得られる水性樹脂(W-3)であることを特徴とする電着塗料。

【請求項2】

前記した水性樹脂(W)が、前記したポリシロキサンセグメント(A-2)と、アニオン性基もしくはカチオン性基なる親水性基に加えて、炭素原子に結合した水酸基、ブロックされた水酸基、エポキシ基、シクロカーボネート基、1級アミド基、2級アミド基、カーバメート基および、下記の構造式(S-II)

【化 1】



で示される官能基よりなる群から選ばれる、少なくとも 1 種の官能基をも併有する重合体セグメント (B - 2) より構成される複合樹脂 (C - 4) と、前記したポリシロキサン (p) を、混合せしめ、さらに必要に応じて、縮合せしめたのち、水性媒体中に分散もしくは溶解せしめて得られる水性樹脂 (W - 4) であることを特徴とする請求項 1 に記載の電着塗料。

10

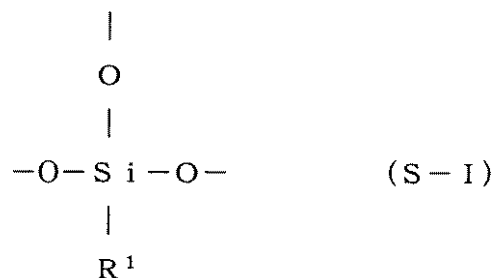
【請求項 3】

更に、水性樹脂 (W) に含まれる官能基と反応する官能基を有する化合物 (D) を必須成分として含有することを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の電着塗料。

【請求項 4】

前記したポリシロキサン (p) が、下記の構造式 (S - I)

【化 2】



20

(ただし、式中の R^1 は、置換基を有していてもいいなくてもよい、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基およびアルケニル基よりなる群から選ばれる、少なくとも 1 種の 1 価の有機基を表すものとする。)

で示される構造を必須の単位構造として有するポリシロキサンであることを特徴とする請求項 1、2 または 3 に記載の電着塗料。

30

【請求項 5】

前記した重合体セグメント (B - 1) もしくは (B - 2) が、ビニル系重合体および / またはポリウレタン系重合体に由来するセグメントであることを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の電着塗料。

【請求項 6】

前記した水性樹脂 (W) に含まれる官能基と反応する官能基を有する化合物 (D) が、珪素原子に結合した水酸基および / または珪素原子に結合した加水分解性基を有する化合物、一分子中にブロックイソシアネート基と珪素原子に結合した加水分解性基とを併有する化合物、ブロックポリイソシアネート化合物、アミノ樹脂、1 級ないしは 2 級アミド基含有化合物およびポリヒドロキシ化合物よりなる群から選ばれる少なくとも 1 種の化合物であることを特徴とする請求項 3 に記載の電着塗料。

40

【請求項 7】

前記した珪素原子に結合した加水分解性基が、アルコキシ基であることを特徴とする請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の電着塗料。

【請求項 8】

請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の電着塗料で被覆されたことを特徴とする塗装物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、新規にして有用なる電着塗料に関する。さらに詳細には、本発明はポリシロ

50

キサン(A)と当該ポリシロキサン以外の重合体(B)とからなり、これを水性化してなるアニオン性基もしくはカチオン性基を含有する水性樹脂(W)を必須成分とする電着塗料であって、前記した水性樹脂(W)が、アリール基もしくはシクロアルキル基と加水分解性基が共に結合した珪素原子および/またはアリール基もしくはシクロアルキル基と水酸基が共に結合した珪素原子を有するポリシロキサセグメント(A-2)と、アニオン性基もしくはカチオン性基なる親水性基を有する重合体セグメント(B-1)より構成される複合樹脂(C-3)と、珪素原子に結合した加水分解性基および/または珪素原子に結合した水酸基を有するポリシロキサン(p)を、混合せしめ、さらに必要に応じて、縮合せしめたのち、水性媒体中に分散もしくは溶解せしめて得られる水性樹脂(W-3)である電着塗料、あるいは、更に当該水性樹脂と当該水性樹脂に含まれる官能基と反応する官能基を含有する化合物とを必須成分とする電着塗料に関するものであり、光沢保持性、耐曝露汚染性ならびに耐酸性雨性などのような、いわゆる耐久性をはじめとして、耐溶剤性、耐薬品性ならびに耐水性などに優れる硬化塗膜を与える電着塗料に関するものである。

10

【0002】

【従来の技術】

電着塗料としては、アクリル樹脂系、変性エポキシ系あるいは変性ポリブタジエン系各種の樹脂で、アニオン性基もしくはカチオン性基を含有する水性樹脂をベース樹脂成分として含有するものが、使用されてきた。そして、建材用等の屋外で使用される用途にはアクリル樹脂をベース樹脂成分とし、硬化剤としてアミノ樹脂とかブロックポリイソシアネート含有する電着塗料が幅広く使用されてきた。

20

【0003】

しかしながら、かかる電着塗料から得られる硬化塗膜は、曝露時の光沢保持性、耐曝露汚染性ならびに耐酸性雨性などの耐久性が不十分であり、したがって、高度の耐久性が要求されるような用途には、使用することが出来ない、という問題がある。

【0004】

しかるに、かかる問題点を解消するために種々の検討が行われ、例えば、ベース樹脂成分としてフッ素系樹脂を使用した電着塗料用組成物(特開平62-59676号公報、特開平3-39369号公報)とか、ベース樹脂成分としてフッ素系樹脂を使用し、且つ、硬化剤としてオルガノアルコキシシランを配合した電着塗料用組成物(特開平1-75575号公報)等が提案されているが、未だ、諸性能の向上効果は不十分であり、更に性能の向上が望まれている。

30

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

しかるに、本発明者らは、上述したような従来型技術における種々の問題点を、悉く解決するべく、鋭意研究を開始した。

【0006】

したがって、本発明が解決しようとする課題は、とりわけ、光沢保持性、耐曝露汚染性ならびに耐酸性雨性などの耐久性に優れるとともに、前述したような耐久性に加えて、耐溶剤性、耐薬品性ならびに耐水性などの諸性能にも優れる硬化塗膜を与える、極めて実用性の高い電着塗料を提供することにある。

40

【0007】

【課題を解決するための手段】

そこで、本発明者らは、上述したような発明が解決しようとする課題に照準を合わせて、鋭意研究を重ねた結果、ポリシロキサンと当該ポリシロキサン以外の重合体とからなり、且つ、水性化してなるアニオン性基もしくはカチオン性基を含有する水性樹脂を必須成分として含有する電着塗料であって、当該水性樹脂が、アリール基もしくはシクロアルキル基と加水分解性基が共に結合した珪素原子および/またはアリール基もしくはシクロアルキル基と水酸基が共に結合した珪素原子を有するポリシロキサセグメントと、アニオン性基もしくはカチオン性基なる親水性基を有する重合体セグメントより構成される複合樹脂と、珪素原子に結合した加水分解性基および/または珪素原子に結合した水酸基を有

50

するポリシロキサンを、混合せしめ、さらに必要に応じて、縮合せしめたのち、水性媒体中に分散もしくは溶解せしめて得られる水性樹脂である電着塗料が、

【 0 0 0 8 】

あるいは、当該水性樹脂、ならびに、当該水性樹脂に含まれる官能基と反応する官能基を有する化合物を必須成分として含有する電着塗料が、とりわけ、光沢保持性、耐酸性雨性ならびに耐曝露汚染性などの耐久性に優れる硬化塗膜を与えるということを見出し、上述したような発明が解決しようとする課題を、見事に、解決することが出来るということを確認するに及んで、ここに、本発明を完成させるに到った。

【 0 0 0 9 】

即ち、本発明者は、

ポリシロキサンと当該ポリシロキサン以外の重合体とからなり、且つ、アニオン性基もしくはカチオン性基を含有する水性樹脂を必須成分として含有する電着塗料

ポリシロキサンと当該ポリシロキサン以外の重合体とからなり、これを水性化してなるアニオン性基もしくはカチオン性基を含有する水性樹脂を必須成分とする電着塗料であって、前記した水性樹脂が、アリール基もしくはシクロアルキル基と加水分解性基が共に結合した珪素原子および／またはアリール基もしくはシクロアルキル基と水酸基が共に結合した珪素原子を有するポリシロキサンセグメントと、アニオン性基もしくはカチオン性基なる親水性基を有する重合体セグメントより構成される複合樹脂と、珪素原子に結合した加水分解性基および／または珪素原子に結合した水酸基を有するポリシロキサンを、混合せしめ、さらに必要に応じて、縮合せしめたのち、水性媒体中に分散もしくは溶解せしめて得られる水性樹脂である電着塗料を提供しようとするものであるし、

【 0 0 1 0 】

また、当該水性樹脂、ならびに、当該水性樹脂に含まれる官能基と反応する官能基を有する化合物を必須成分として含有する電着塗料を提供しようとするものである。

【 0 0 1 1 】

【発明の実施の形態】

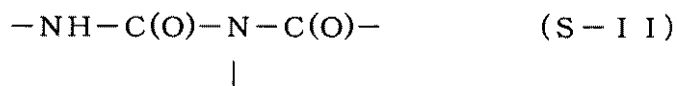
本発明は、一つには、ポリシロキサン(A)と当該ポリシロキサン以外の重合体(B)とからなり、これを水性化してなるアニオン性基もしくはカチオン性基を含有する水性樹脂(W)を必須成分とする電着塗料であって、前記した水性樹脂(W)が、アリール基もしくはシクロアルキル基と加水分解性基が共に結合した珪素原子および／またはアリール基もしくはシクロアルキル基と水酸基が共に結合した珪素原子を有するポリシロキサンセグメント(A - 2)と、アニオン性基もしくはカチオン性基なる親水性基を有する重合体セグメント(B - 1)より構成される複合樹脂(C - 3)と、珪素原子に結合した加水分解性基および／または珪素原子に結合した水酸基を有するポリシロキサン(p)を、混合せしめ、さらに必要に応じて、縮合せしめたのち、水性媒体中に分散もしくは溶解せしめて得られる水性樹脂(W - 3)であることを特徴とする電着塗料を提供しようとするものであるし、

【 0 0 1 2 】

二つには、前記した水性樹脂(W)が、前記したポリシロキサンセグメント(A - 2)と、アニオン性基もしくはカチオン性基なる親水性基に加えて、炭素原子に結合した水酸基、ブロックされた水酸基、エポキシ基、シクロカーボネート基、1級アミド基、2級アミド基、カーバメート基および、下記の構造式(S - I I)を、混合せしめ、さらに必要に応じて、縮合せしめたのち、水性媒体中に分散もしくは溶解せしめて得られる水性樹脂(W - 3)であることを特徴とする電着塗料を提供しようとするものであるし、

【 0 0 1 3 】

【化 3】



で示される官能基よりなる群から選ばれる、少なくとも1種の官能基をも併有する重合体セグメント(B - 2)より構成される複合樹脂(C - 4)と、前記したポリシロキサン(p)を、混合せしめ、さらに必要に応じて、縮合せしめたのち、水性媒体中に分散もしくは溶解せしめて得られる水性樹脂(W - 3)であることを特徴とする電着塗料を提供しようとするものであるし、

は溶解せしめて得られる水性樹脂 (W - 4) である電着塗料を提供しようとするものであるし、

【0014】

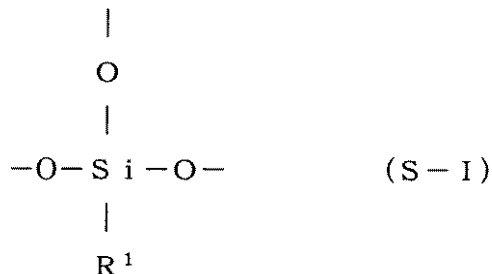
三つには、前記した水性樹脂 (W)、ならびに、前記した水性樹脂 (W) に含まれる官能基と反応する官能基を有する化合物 (D) を必須成分として含有する電着塗料を提供しようとするものであるし、

【0015】

四つには、ポリシロキサン (p) が、下記の構造式 (S - I)

【0016】

【化4】



10

(ただし、式中の R^1 は、置換基を有していてもいいなくてもよい、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基およびアルケニル基よりなる群から選ばれる、少なくとも1種の1価の有機基を表すものとする。)

で示される構造を必須の単位構造として有するポリシロキサンである電着塗料を提供しようとするものであるし、

【0017】

五つには、前記した重合体セグメント (B - 1) もしくは (B - 2) が、ビニル系重合体および/またはポリウレタン系重合体に由来するセグメントである電着塗料を提供しようとするものであるし、

【0018】

六つには、前記した水性樹脂 (W) に含まれる官能基と反応する官能基を有する化合物 (D) が、珪素原子に結合した水酸基および/または珪素原子に結合した加水分解性基を有する化合物、一分子中にブロックイソシアネート基と珪素原子に結合した加水分解性基とを併有する化合物、ブロックポリイソシアネート化合物、アミノ樹脂、1級ないしは2級アミド基含有化合物およびポリヒドロキシ化合物よりなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物である電着塗料を提供しようとするものであるし、

【0019】

七つには、前記した珪素原子に結合した加水分解性基が、アルコキシ基である電着塗料を提供しようとするものである。

【0020】

また、本発明は、これら電着塗料で被覆される塗装物まで提供するものである。

40

【0021】

《構成》

以下に、本発明を、さらに一層、詳細に、説明することにする。

本発明の電着塗料を構成するベース樹脂成分である、ポリシロキサン (A) と当該ポリシロキサン以外の重合体 (B) とからなり、これを水性化してなるアニオン性基もしくはカチオン性基を含有する水性樹脂 (W) とは、アリール基もしくはシクロアルキル基と加水分解性基が共に結合した珪素原子および/またはアリール基もしくはシクロアルキル基と水酸基が共に結合した珪素原子を有するポリシロキサンセグメント (A - 2) と、アニオン性基もしくはカチオン性基なる親水性基を有する重合体セグメント (B - 1) より構成される複合樹脂 (C - 3) と、珪素原子に結合した加水分解性基および/または珪素原子に結

50

合した水酸基を有するポリシロキサン (p) を、混合せしめ、さらに必要に応じて、縮合せしめたのち、水性媒体中に分散もしくは溶解せしめて得られる水性樹脂 (W - 3) 、

【 0 0 2 2 】

さらには、前記したポリシロキサンセグメント (A - 2) と、アニオン性基もしくはカチオン性基なる親水性基に加えて、前記した炭素原子に結合した水酸基、ブロックされた水酸基、エポキシ基、シクロカーボネート基、1級アミド基、2級アミド基、カーバメート基および、前記の構造式 (S - I I) で示される官能基よりなる群から選ばれる、少なくとも1種の官能基〔以下、官能基 (F u) とも云う〕をも併有する重合体セグメント (B - 2) より構成される複合樹脂 (C - 4) と、前記したポリシロキサン (p) を、混合せしめ、さらに必要に応じて、縮合せしめたのち、水性媒体中に分散もしくは溶解せしめて得られる水性樹脂 (W - 4) 等が挙げられる。

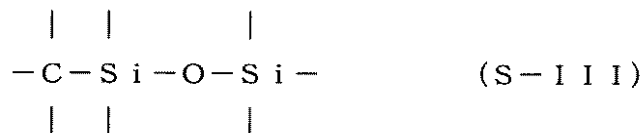
10

【 0 0 2 3 】

かかる水性樹脂 (W - 3) あるいは (W - 4) の前駆体である、それぞれ、複合樹脂 (C - 3) あるいは (C - 4) において、それぞれ、ポリシロキサンセグメント (A - 2) と重合体セグメント (B - 1) との結合様式、あるいは、ポリシロキサンセグメント (A - 2) と重合体セグメント (B - 2) の結合様式としては、下記の構造式 (S - I I I) とか、下記の構造式 (S - I V) とかの様式を採用できるが、高度の耐久性を達成する観点からは、特に、構造式 (S - I I I) の結合様式を採用するのが好ましい。

【 0 0 2 4 】

【 化 5 】



20

(ただし、式中、炭素原子は、重合体セグメント (B - 1) または (B - 2) の一部分を構成し、酸素原子のみに結合した珪素原子は、ポリシロキサンセグメント (A - 2) の一部分を構成するものとする。)

【 0 0 2 5 】

【 化 6 】



30

(ただし、式中、炭素原子は、重合体セグメント (B - 1) または (B - 2) の一部分を構成し、他方、珪素原子は、ポリシロキサンセグメント (A - 2) の一部分を構成するものとする。)

【 0 0 2 6 】

また、ポリシロキサンセグメント (A - 1) としては、該ポリシロキサンセグメントを構成する全珪素原子のうち10モル%以上、好ましくは、20モル%以上、さらに好ましくは、40モル%以上の珪素原子に、アリール基および/またはシクロアルキル基が結合したものであることが、得られる水性樹脂ひいては本発明の電着塗料の安定性の点から適切である。

40

【 0 0 2 7 】

そして、水性樹脂 (W - 3) または (W - 4) の前駆体である、複合樹脂 (C - 3) または (C - 4) を構成する、ポリシロキサンセグメント (A - 2) は、アリール基もしくはシクロアルキル基と加水分解性基が共に結合した珪素原子および/またはアリール基もしくはシクロアルキル基と水酸基が共に結合した珪素原子を有するものであり、線状、分岐状あるいは環状の何れの構造を有するものであってもよい。

50

【 0 0 2 8 】

複合樹脂 (C - 3) あるいは (C - 4) のもう一方の構成成分である、重合体セグメント (B - 1) または (B - 2) としては、アクリル系重合体、フルオロオレフィン系重合体、ビニルエステル系重合体、芳香族ビニル系重合体またはポリオレフィン系重合体の如き、各種のビニル系重合体に由来するものがあるし、さらには、ポリエステル系重合体、アルキド系重合体またはポリウレタン系重合体などのビニル系重合体以外の重合体に由来するものがある。

【 0 0 2 9 】

これらのうちでも特に好ましいものとしては、ビニル系重合体セグメントまたはポリウレタン系重合体セグメントが挙げられ、さらに、ビニル重合体セグメントのうちで特に望ましいものとしては、アクリル系重合体セグメントおよびフルオロオレフィン系重合体セグメントが挙げられる。

10

【 0 0 3 0 】

水性樹脂 (W - 3) または (W - 4) を調製する際に調製される、それらの前駆体である複合樹脂 (C - 3) または (C - 4) を構成する、重合体セグメント (B - 1) または (B - 2) とポリシロキサンセグメント (A - 2) との重量割合としては、(B - 1) または (B - 2) : (A - 2) との重量割合として、5 : 95 ~ 99 : 1 程度となるように、好ましくは、10 : 90 ~ 95 : 5 になるように、さらに好ましくは、20 : 80 ~ 90 : 10 になるように設定すればよい。

【 0 0 3 1 】

20

また、水性樹脂 (W - 3) または (W - 4) において、ポリシロキサン (p) に由来するポリシロキサンとポリシロキサンセグメント (A - 2) との合計量と、重合体セグメント (B - 1) または (B - 2) との比率は、[(A - 2) + (p) に由来するポリシロキサン] : (B - 1) または (B - 2) なる重量割合として、5 : 95 ~ 99 : 5 程度になるように、好ましくは、10 : 90 ~ 95 : 5 になるように、さらに好ましくは、10 : 90 ~ 80 : 20 になるように設定するのがよい。

【 0 0 3 2 】

水性樹脂 (W - 3) ~ (W - 4) において、重合体セグメント (B - 1) または (B - 2) の重量割合が約 5 % 未満になるように設定すると、どうしても、ポリシロキサン成分が多すぎるために、本発明の電着塗料から得られる硬化塗膜の耐アルカリ性や可撓性が低くなったりするし、一方、重合体セグメント (B - 1) または (B - 2) の重量割合が約 95 % を超えて余りにも多くなるような場合には、どうしても、ポリシロキサン成分が少なすぎるために、硬化塗膜の耐曝露汚染性、光沢保持性あるいは耐酸性雨性等の耐久性が低くなったりするので、いずれの場合も好ましくない。

30

【 0 0 3 3 】

そして更に、水性樹脂 (W - 3) または (W - 4) において、ポリシロキサン (p) に由来するポリシロキサンとポリシロキサンセグメント (A - 2) とからなる全ポリシロキサン成分のうち、ポリシロキサンセグメント (A - 2) が占める割合を、該全ポリシロキサンを構成する珪素原子のモル%として、5 ~ 90 モル%に、好ましくは、10 ~ 80 モル%に、さらに好ましくは 15 ~ 75 モル%に設定するのが、水性樹脂 (W - 3) または (W - 4) の安定性および硬化性バランスの点から好適である。

40

【 0 0 3 4 】

また、ポリシロキサンセグメント (A - 2) に、または、ポリシロキサン (a - 2) もしくは (p) に、重合体 (b - 1) もしくは (b - 2) に、さらには、後述の重合体 (b - 3) もしくは (b - 4) に含有される珪素原子に結合した加水分解性基とは、容易に加水分解を受けて脱離して珪素原子に結合した水酸基、即ち、シラノール基、を生じさせる基を指称し、その代表的なものとしては、アルコキシ基、置換アルコキシ基、アシロキシ基、ハロゲン原子、アルケニルオキシ基、フェノキシ基、メルカプト基、アミノ基、アミド基、アミノオキシ基、イミノオキシ基もしくは水素原子等がある。

【 0 0 3 5 】

50

そして、これらの加水分解性基のうちで、特に好ましいものの一つとして、アルコキシ基が挙げられる。

【0036】

重合体セグメント(B-1)または(B-2)中に含まれる、アニオン性基としては公知慣用の各種のものが導入されるが、特に、好ましいものとしては、塩基性化合物で以て中和された各種の酸基が挙げられる。

【0037】

そして、かかる酸基の代表的なものとしては、カボキシル基、燐酸基、酸性燐酸エステル基、亜燐酸基、スルホン酸基もしくはスルフィン酸基などが挙げられ、これらのうち、カボキシル基が特に好ましい。

10

【0038】

そして、上述した如き酸基を中和してアニオン性基に変換する際に使用される塩基性化合物の代表的なものとしては、メチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、エチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、2-アミノエタノールもしくは2-ジメチルアミノエタノールなどの各種の有機アミン類；アンモニア、水酸化リチウム、水酸化ナトリウムもしくは水酸化カリウムなどの各種の無機塩基性物質；

【0039】

テトラメチルアンモニウムヒドロオキシド、テトラ-n-ブチルアンモニウムヒドロオキシドもしくはトリメチルベンジルアンモニウムヒドロオキシドの如き、各種の第四級アンモニウムヒドロオキシドなどが挙げられる。

20

【0040】

これらの塩基性化合物のうち、各種の有機アミン類およびアンモニアが特に好ましい。

【0041】

また、重合体(B-1)または(B-2)中に含まれる、カチオン性基としては公知慣用の各種のものが導入されるが、特に好ましいものとしては、酸性化合物で以て中和された塩基性基が挙げられる。

【0042】

そして、かかる塩基性基の代表的なものとしては、1級アミノ基、2級アミノ基、3級アミノ基および4級アンモニウムヒドロキシド基などが挙げられる。

【0043】

そして、かかる塩基性基を中和する際に使用される酸性化合物の代表的なものとしては、蟻酸、酢酸、プロピオン酸または乳酸などの各種のカルボン酸類；燐酸モノメチルエステルまたは燐酸ジメチルエステルなどの燐酸の各種のモノ-ないしはジエステル類；

30

【0044】

メタンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸もしくはドデシルベンゼンスルホン酸の如き、各種の有機スルホン酸類；さらには、塩酸、硫酸、硝酸もしくは燐酸の如き種々の無機酸などが挙げられる。

【0045】

上記した各種の酸性化合物のうち、カルボン酸類が特に好ましい。

【0046】

重合体セグメント(B-1)または(B-2)に導入される、アニオン性基またはカチオン性基の導入量としては、当該重合体セグメントの1,000グラム当たりのアニオン性基またはカチオン性基のモル数として、約0.1モル～約1.0モルなる範囲内となるように、好ましくは、0.2～5モルなる範囲内となるように、最も好ましくは、0.3～3モルなる範囲内となるように設定し、

40

【0047】

しかも、水性樹脂(W-3)～(W-4)の固形分1,000グラム当たりのアニオン性基またはカチオン性基の導入量が、約0.08モル～約5モルなる範囲内となるように、好ましくは、0.15～3モルなる範囲内となるように、最も好ましくは、0.2～2モルなる範囲内となるように設定するのが適切である。

50

【 0 0 4 8 】

重合体セグメント (B - 1) または (B - 2) の 1 , 0 0 0 グラムあたりに導入される、アニオン性基またはカチオン性基の導入量が、0 . 1 モル未満となったり、水性樹脂 (W - 3) ~ (W - 4) の固形分 1 , 0 0 0 グラムあたりのアニオン性基またはカチオン性基の導入量が、0 . 0 8 モル未満となったりすると、本発明の電着塗料の安定性が低下し、逆に、重合体セグメント (B - 1) または (B - 2) の 1 , 0 0 0 グラムあたりに導入される、アニオン性基またはカチオン性基の導入量が、1 0 モルを超えたり、水性樹脂 (W - 3) ~ (W - 4) の固形分 1 , 0 0 0 グラムあたりのアニオン性基またはカチオン性基の導入量が、5 モルを超えたりすると、本発明の電着塗料から得られる硬化塗膜の耐水性や耐薬品性が低下するようになるので好ましくない。

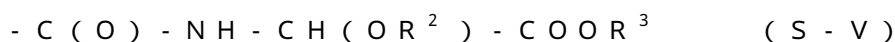
10

【 0 0 4 9 】

上記した重合体セグメント (B - 2) に導入される官能基 (F u) としては、炭素原子に結合した水酸基、ブロックされた水酸基、エポキシ基、シクロカーボネート基、1 級アミド基、2 級アミド、カーバメート基および、前記した構造式 (S - I I) で示される官能基などである。

【 0 0 5 0 】

そして、上記した 2 級アミド基は、N - ヒドロキシメチルアミド基、炭素原子が 1 ~ 8 なるアルコキシ基を有する N - アルコキシメチルアミド基または次のような構造式 (S - V)



20

(ただし、式中の $R ^ 2$ は水素原子、炭素数が 1 ~ 8 なるアルキル基またはアリール基を表わし、また、 $R ^ 3$ は炭素数が 1 ~ 8 なるアルキル基またはアリール基を表わすものとする。)

で示される官能基をも包含するというものである。

【 0 0 5 1 】

また、これらの官能基 (F u) は、重合体セグメント (B - 2) 中に、1 種のみを含有させてもよいし、2 種以上を含有させることもできる。

【 0 0 5 2 】

かかる官能基 (F u) の重合体セグメント (B - 2) 中への導入量としては、当該重合体の固形分 1 , 0 0 0 グラムあたり、約 0 . 1 ~ 約 5 モルなる範囲が適切であり、好ましくは、0 . 2 ~ 3 モルなる範囲が適切であり、さらに一層好ましくは、0 . 3 ~ 2 モルなる範囲が適切である。

30

【 0 0 5 3 】

次に、前記した水性樹脂 (W - 3) または (W - 4) の調製方法について述べることにする。

【 0 0 5 4 】

まず、かかる水性樹脂 (W - 3) または (W - 4) の前駆体である複合樹脂 (C - 3) または (C - 4) として、上述した如く特に好ましいものである、重合体セグメント (B - 1) または (B - 2) とポリシロキサンセグメント (A - 2) が前記した構造式 (S - I I I) で示される結合を介して複合化しているものの調製方法について述べる。

40

【 0 0 5 5 】

かかる複合樹脂 (C - 3) または (C - 4) を調製する方法としては、例えば、(ホ)遊離の酸基または遊離の塩基性基なる極性基と珪素原子に結合した加水分解性基および / または珪素原子に結合した水酸基を併有する重合体、あるいは該極性基と珪素原子に結合した加水分解性基および / または珪素原子に結合した水酸基に加え、上述した官能基 (F u) をも含有する重合体と、アリール基もしくはシクロアルキル基と加水分解性基が共に結合した珪素原子および / またはアリール基もしくはシクロアルキル基と水酸基が共に結合した珪素原子を有するポリシロキサン (a - 2) とを反応せしめて、ポリシロキサン (a - 2) および前記した各重合体に含有される珪素原子に結合した加水分解性基および / または珪素原子に結合した水酸基どうしの反応により構造式 (S - I I I) の結合を介し

50

て複合化させたのち、含有される遊離の酸基あるいは遊離の塩基性基を塩基性化合物または酸性化合物で中和する方法、

【0056】

(ヘ) 中和された酸基または中和された塩基性基なる親水性基と珪素原子に結合した加水分解性基および／または珪素原子に結合した水酸基を併有する重合体、あるいは当該親水性基と珪素原子に結合した加水分解性基および／または珪素原子に結合した水酸基に加え、上述した官能基(Fu)をも含有する重合体と、前記したポリシロキサン(a-2)とを反応せしめて、ポリシロキサン(a-2)および前記した各重合体に含有される珪素原子に結合した加水分解性基および／または珪素原子に結合した水酸基どうしの反応により構造式(S-III)の結合を介して複合化させる方法、

10

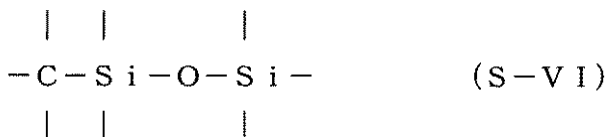
【0057】

(ト) ラジカル重合性二重結合を有し、且つ、当該二重結合とポリシロキサンとが、下記構造式(S-VI)で示される結合様式で結合しているようなアリール基もしくはシクロアルキル基と加水分解性基が共に結合した珪素原子および／またはアリール基もしくはシクロアルキル基と水酸基が共に結合した珪素原子を有するポリシロキサンを、共重合成分の一つとして使用して、これと、遊離の酸基を含有するビニル系単量体または遊離の塩基性基を有するビニル系単量体なる極性基を含有するビニル系単量体を必須成分として含有するビニル系単量体類とを共重合せしめることにより、もしくは、前記二重結合を含有するポリシロキサンと極性基を有するビニル系単量体に加えて、上述した官能基(Fu)を含有する単量体を必須成分として含有するビニル系単量体類とを共重合させることにより、複合化せしめた後、含有される遊離の酸基あるいは遊離の塩基性基を塩基性化合物または酸性化合物で中和する方法、

20

【0058】

【化7】



30

(ただし、式中、炭素原子は二重結合を構成する一方の炭素原子であるか、もしくは二重結合に結合した置換基を構成する炭素原子であるものとし、酸素原子のみに結合した珪素原子は、ポリシロキサンの一部分を構成するものとする)

(チ) ラジカル重合性二重結合を有し、且つ、当該二重結合とポリシロキサンとが、前記構造式(S-VI)で示される結合様式で結合しているようなアリール基もしくはシクロアルキル基と加水分解性基が共に結合した珪素原子および／またはアリール基もしくはシクロアルキル基と水酸基が共に結合した珪素原子を有するポリシロキサンを、共重合成分の一つとして使用して、これと、中和された酸基を含有するビニル系単量体または中和された塩基性基を有するビニル系単量体なる親水性基を含有するビニル系単量体を必須成分として含有するビニル系単量体類とを共重合せしめることにより、もしくは、前記二重結合を含有するポリシロキサンと親水性基を有するビニル系単量体に加えて、上述した官能基(Fu)を含有する単量体を必須成分として含有するビニル系単量体類とを共重合させることにより、複合化せしめる方法、等がある。

40

【0059】

上述した(ホ)および(ヘ)なる方法において、ポリシロキサン以外の重合体に、珪素原子に結合した加水分解性基および／または珪素原子に結合した水酸基が複合化のための官能基として導入されるが、これらの官能基のうち、上述した如き珪素原子に結合した加水分解性基を導入することが特に簡便である。

【0060】

そして、かかる珪素原子に結合した加水分解性基としては、下記の一般式(S-VII)

50

)

【 0 0 6 1 】

【 化 8 】



(ただし、式中の R^4 はアルキル基、シクロアルキル基、アリール基またはアラルキル基の如き 1 価の有機基を、 R^5 は水素原子、ハロゲン原子、アルコキシ基、置換アルコキシ基、アシロキシ基、フェノキシ基、アリールオキシ基、メルカプト基、アミノ基、アミド基、アミノオキシ基、イミノオキシ基またはアルケニルオキシ基の如き加水分解性基を表わすものとし、また、 a は 0 あるいは 1 または 2 なる整数であるものとする。)

で示されるような、加水分解シリル基の形で導入することが簡便である。

10

【 0 0 6 2 】

かかる加水分解性シリル基は、該加水分解性シリル基それ自体が、直接に、炭素原子と共有結合することにより、あるいはシロキサン結合を介して、炭素原子と共有結合することにより、当該重合体に結合しているものであるとする。

【 0 0 6 3 】

20

上述した (ホ) ~ (チ) なる各種の方法のうち、(ホ) なる方法が特に簡便であり、以下、この方法を適用する水性樹脂 (W - 3) または (W - 4) の調製方法につき詳細に述べる。

【 0 0 6 4 】

複合樹脂 (C - 3) または (C - 4) のうち、アニオン性基を親水性基として含有するタイプを上述した (ホ) の方法で調製する場合のいっそう具体的な方法の代表的なものとしては、

【 0 0 6 5 】

(5) 予め調製した、加水分解性シリル基と酸基なる両基を併有する重合体 (b - 3) または加水分解性シリル基および酸基なる両基に加えて、上述した官能基 (Fu) をも含有する重合体 (b - 4) と、前記したポリシロキサン (a - 2) とを縮合反応せしめて得られる複合樹脂 (c - 9) または (c - 10) に含まれる酸基を塩基性化合物で以て部分中和ないしは完全中和せしめる方法、

30

【 0 0 6 6 】

(6) 重合体 (b - 3) または重合体 (b - 4) の存在下に、ポリシロキサン (a - 2) を調製する反応を行なう過程で、(b - 3) あるいは (b - 4) と (a - 2) とを縮合反応せしめて得られる複合樹脂 (c - 11) または (c - 12) に含まれる酸基を塩基性化合物で以て部分中和ないしは完全中和せしめる方法、

【 0 0 6 7 】

(7) 前記のポリシロキサン (a - 2) の存在下に、重合体 (b - 3) または重合体 (b - 4) を調製する反応を行なう過程で、(b - 3) または (b - 4) と (a - 2) とを縮合反応せしめて得られる複合樹脂 (c - 13) または (c - 14) に含まれる酸基を塩基性化合物で部分中和ないしは完全中和せしめる方法、

40

【 0 0 6 8 】

(8) 重合体 (b - 3) または重合体 (b - 4) を調製する反応と、ポリシロキサン (a - 2) を調製する反応とを、並行して行なう過程で、(b - 3) または (b - 4) と (a - 2) とを縮合反応せしめて得られる複合樹脂 (c - 15) または (c - 16) に含まれる酸基を塩基性化合物で以て部分中和ないしは完全中和せしめる方法等がある。

【 0 0 6 9 】

上記の重合体 (b - 3) あるいは (b - 4) に導入される酸基としては、前掲したカボキ

50

シル基、燐酸基、酸性燐酸エステル基、亜燐酸基、スルホン酸基もしくはスルフィン酸基などに加えて、カルボン酸無水基、燐酸無水基、スルホン酸無水基またはカルボン酸 - スルホン酸混合酸無水基などで代表されるような酸無水基、さらには、たとえば、シリルエステル基、tert - ブチルエステル基または1 - アルコキシエチルエステル基などのように、容易に、遊離の酸基に変換されるエステル基の形として、いわゆるブロックされた酸基などの各種の酸基などが挙げられるが、そのうちでも特に望ましいものは、カルボキシル基、ブロックカルボキシル基またはカルボン酸無水基などである。

【0070】

また、上記した重合体 (b - 4) に導入される、官能基 (Fu) としては、重合体 (b - 2) に導入することが出来るものとして既に例示した各種のものが挙げられる。

10

【0071】

上述の (5) ~ (8) なる方法のうち、代表例として (5) なる方法により、複合樹脂 (C - 3) または (C - 4) を調製方法について、詳しく述べることにする。

【0072】

(5) なる方法により複合樹脂 (C - 3) または (C - 4) を調製する際に、その前駆体として重合体 (b - 3) または (b - 4) が調製されるが、かかる各種の重合体の代表的なものとしては、重合体セグメント (B - 1) および (B - 2) について上述したものと同様に各種のものが挙げられるが、それらのうちでも特に好ましいものとしては、ビニル系重合体またはポリウレタン系重合体が挙げられ、さらに、ビニル重合体のうちで特に好ましいものとしては、アクリル系重合体およびフルオロオレフィン系重合体が挙げられる。

20

【0073】

まず、かかる、重合体 (b - 3) または (b - 4) のうちの、ビニル系重合体の調製方法について、述べることにする。

【0074】

かかるビニル系重合体のうちの、複合樹脂 (c - 9) の前駆体である、重合体 (b - 3) を調製するには、たとえば、(i) 加水分解性シリル基を有するビニル系単量体 (m - 1) と、親水性を付与するための酸基を有するビニル系単量体 (m - 2) と、を共重合せしめたり、前記した両タイプ (二タイプ) の単量体と、これらの単量体と共重合可能なる其の他の単量体類 (m - 3) と、を共重合せしめる方法であるとか、

30

【0075】

(ii) 加水分解性シリル基を有する連鎖移動剤および / または加水分解性シリル基を有するラジカル重合開始剤の存在下に、ビニル系単量体 (m - 2) を重合せしめたり、または、該単量体 (m - 2) と、共重合可能なる其の他の単量体 (m - 3) と、を共重合せしめる方法であるとか、

【0076】

(iii) 加水分解性シリル基を有する連鎖移動剤および / または加水分解性シリル基を有するラジカル重合開始剤の存在下に、ビニル系単量体 (m - 1) と (m - 2) とを共重合せしめたり、加水分解性シリル基を有する連鎖移動剤および / または加水分解性シリル基を有するラジカル重合開始剤の存在下に、(m - 1) と (m - 2) と、これらの単量体と共重合可能なる其の他の単量体 (m - 3) と、を共重合せしめる方法であるとか、

40

【0077】

(iv) 予め調製しておいた、酸基と炭素原子に結合した水酸基とを併有するビニル系重合体に、3 - イソシアナートプロピルトリエトキシシランのような、各種のイソシアナート基含有シラン化合物を反応せしめる方法、などの、公知慣用の種々の方法を適用することが出来るが、簡便さの点から、これらのうち、特に、(i) ~ (iii) なる各方法を適用するのが好ましい。

【0078】

そして、かかるビニル系重合体のうち、複合樹脂 (c - 10) の前駆体である、重合体 (b - 4) を調製するには、たとえば、(v) 上記した、官能基 (Fu) を有するビニル

50

系単量体 (m - 4) と、加水分解性シリル基を有するビニル系単量体 (m - 1) と、酸基を有するビニル系単量体 (m - 2) と、を共重せしめたり、(m - 1) と (m - 2) と (m - 4) と、これらの単量体と共重合可能な其の他の単量体 (m - 3) と、を共重せしめる方法であるとか、

【0079】

(v i) 加水分解性シリル基を有する連鎖移動剤および/または加水分解性シリル基を有するラジカル重合開始剤の存在下に、ビニル系単量体 (m - 2) と (m - 4) を共重せしめたり、または、該両単量体と共重合可能な其の他の単量体 (m - 3) と、を共重せしめる方法であるとか、

【0080】

(v i i) 加水分解性シリル基を有する連鎖移動剤および/または加水分解性シリル基を有するラジカル重合開始剤の存在下に、ビニル系単量体 (m - 1) と (m - 2) と (m - 4) と、を共重せしめたり、加水分解性シリル基を有する連鎖移動剤および/または加水分解性シリル基を有するラジカル重合開始剤の存在下に、(m - 1) と (m - 2) と (m - 4) と、これらの単量体と共重合可能な其の他の単量体 (m - 3) と、を共重せしめる方法であるとか、

【0081】

(v i i i) 予め調製しておいた、酸基と、官能基 (F u - 2) と、炭素原子に結合した水酸基なる3種類の官能基を有するビニル系重合体に、3 - イソシアナートプロピルトリエトキシシランのような、各種のイソシアナート基含有シラン化合物を反応せしめる方法、などの、公知慣用の種々の方法を適用することが出来るが、簡便さの点から、これらのうち、特に、(v) ~ (v i i) なる各方法を適用するのが好ましい。

【0082】

前記した各重合体 (b - 3) または (b - 4) を調製する際に使用される、加水分解性シリル基含有ビニル系単量体 (m - 1) とは、前掲したような構造式 (S - V I I) で示される加水分解性シリル基を有する単量体を指称するものであって、斯かる単量体として特に代表的なもののみを例示するにとどめれば、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリ - n - ブトキシシラン、ビニルメチルジメトキシシラン、ビニルトリス (2 - メトキシエトキシ) シラン、2 - トリメトキシシリルエチルビニルエーテル、2 - トリエトキシシリルエチルビニルエーテル、3 - トリメトキシシリルプロピルビニルエーテルもしくは3 - トリエトキシシリルプロピルビニルエーテル、

【0083】

3 - (メタ) アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、3 - (メタ) アクリロイルオキシプロピルトリエトキシシラン、3 - (メタ) アクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシランもしくは3 - (メタ) アクリロイルオキシプロピルメチルジクロロシランなどである。

【0084】

また、当該重合体 (b - 3) または (b - 4) を調製する反応において使用される、加水分解性シリル基を有する連鎖移動剤とは、上述したような加水分解性シリル基と、メルカプト基、塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子のような、いわゆる遊離ラジカルにより活性化される基ないしは原子とを併有する化合物を指称するものである。

【0085】

かかる連鎖移動剤として特に代表的なもののみを例示するにとどめれば、3 - メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3 - メルカプトプロピルトリエトキシシラン、3 - メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、3 - メルカプトプロピルメチルジクロロシラン、3 - メルカプトプロピルジメチルクロロシラン、3 - プロモプロピルトリメトキシシランまたは3 - プロモプロピルトリエトキシシランなどである。

【0086】

さらにまた、前記 (b - 3) または (b - 4) を調製する際に使用される、前記したような加水分解性シリル基を有するラジカル重合開始剤とは、分子中に、上述したような加

10

20

30

40

50

水分解性シリル基を有する化合物を指称するものであり、これらのうちでも特に代表的なもののみを例示するにとどめれば、

【 0 0 8 7 】

2, 2' - アゾビス - (2 - メチル - 4 - トリメトキシシリルブチロニトリル)、2, 2' - アゾビス - (2 - メチル - 4 - トリエトキシシリルブチロニトリル)、2, 2' - アゾビス - (2 - メチル - 4 - ジメトキシメチルシリルブチロニトリル) もしくは 2, 2' - アゾビス - (2 - メチル - 4 - ジエトキシメチルシリルブチロニトリル) の如き各種のものに加えて、2, 2' - アゾビス [2 - (ヒドロキシメチル) プロピオニトリル] または 4, 4' - アゾビス (4 - シアノバレリックアシッド) の如き、活性水素含有基を有する各種のアゾ系開始剤と、たとえば、3 - イソシアナートプロピルトリエトキシシランまたは 3 - イソシアナートプロピルメチルジメトキシシランの如き、イソシアナートシランとを反応せしめて得られるような形の、アミド結合あるいはウレタン結合を介して、加水分解性シリル基が結合した形のアゾ系化合物などのような、各種のアゾ系化合物；

10

【 0 0 8 8 】

あるいは tert - ブチルパーオキシ - 2, 2 - ジメチル - 3 - トリメトキシシリルプロパノエート、tert - ブチルパーオキシ - 2, 2 - ジメチル - 3 - トリエトキシシリルプロパノエート、tert - ブチルパーオキシ - 2, 2 - ジメチル - 3 - ジメトキシメチルシリルプロパノエート、tert - ブチルパーオキシ - 2, 2 - ジメチル - 3 - ジエトキシメチルシリルプロパノエート、tert - ブチルパーオキシ - 3 - メチル - 5 - トリメトキシシリルヘキサノエートまたは tert - ブチルパーオキシ - 4 - エチル - 5 - トリメトキシシリルヘキサノエートの如き、各種の過酸化物などである。

20

【 0 0 8 9 】

重合体 (b - 3) または (b - 4) を調製する際に使用される、酸基含ビニル系単量体 (m - 1) のうち、遊離のカルボキシル基を含有するビニル系単量体として特に代表的なもののみを例示するにとどめれば、(メタ) アクリル酸、2 - カルボキシエチル (メタ) アクリレート、クロトン酸、イタコン酸、マレイン酸またはフマル酸の如き、各種の不飽和カルボン酸類；

【 0 0 9 0 】

イタコン酸モノメチル、イタコン酸モノ - n - ブチル、マレイン酸モノメチル、マレイン酸モノ - n - ブチル、フマル酸モノメチル、フマル酸モノ - n - ブチルの如き、飽和ジカルボン酸類と、飽和 1 価アルコール類との各種のモノエステル類 (ハーフエステル類) ；アジピン酸モノビニルまたはコハク酸モノビニルの如き、各種の飽和ジカルボン酸のモノビニルエステル類；

30

【 0 0 9 1 】

無水コハク酸、無水グルタル酸、無水フタル酸または無水トリメリット酸の如き、各種の飽和ポリカルボン酸の無水物類と、後掲するような各種の炭素原子に結合した水酸基を含有するビニル系単量体類との付加反応生成物などであるし、さらには、前掲したような各種のカルボキシル基含有単量体類と、ラクトン類とを付加反応せしめて得られるような各種の単量体類などである。

【 0 0 9 2 】

重合体 (b - 3) または (b - 4) を調製する際に使用される、酸基含ビニル系単量体 (m - 1) のうち、ブロックカルボキシル基を有する単量体として特に代表的なもののみを例示するにとどめれば、トリメチルシリル (メタ) アクリレート、ジメチル - tert - ブチルシリル (メタ) アクリレートもしくはトリメチルシリルクロトネートの如き、特開昭 6 2 - 2 5 4 8 7 6 号公報に開示されているような、各種のシリルエステル基含有ビニル系単量体類；

40

【 0 0 9 3 】

1 - エトキシエチル (メタ) アクリレート、1 - n - ブトキシエチル (メタ) アクリレート、2 - メトキシ - 2 - (メタ) アクリロイルオキシプロパンもしくは 2 - (メタ) アクリロイルオキシテトラヒドロフランの如き、特開平 5 - 2 2 2 1 3 4 号公報に開示されて

50

いるような、各種の、ヘミアセタールエステル基ないしはヘミケタールエステル基含有単量体類；または *tert*-ブチル(メタ)アクリレートもしくは *tert*-ブチルクロトネートの如き、各種の *tert*-ブチルエステル基含有単量体類などである。

【0094】

重合体(b-3)または(b-4)を調製する際に使用される、酸基含ビニル系単量体(m-1)のうち、カルボン酸無水基含有単量体として特に代表的なもののみを例示するにとどめれば、無水マレイン酸、無水シトラコン酸もしくは無水イタコン酸の如き、各種の不飽和ポリカルボン酸の無水物類；無水アクリル酸もしくは無水メタクリル酸の如き、各種の不飽和モノカルボン酸の無水物類；またはアクリル酸もしくはメタクリル酸の如き、各種の不飽和カルボン酸と、酢酸、プロピオン酸もしくは安息香酸などのような、種々の飽和カルボン酸との混合酸無水物などである。

10

【0095】

また、ビニル系重合体(b-4)には、上述の如く、官能基(Fu-2)として、炭素原子に結合した水酸基、ブロック水酸基、エポキシ基、シクロカーボネート基、1級アミド基、2級アミド、カーバメート基、および、前記した構造式(S-II)で示される官能基等の各種の官能基が導入される。

【0096】

前記した(v)~(vii)なる各方法によりかかる官能基(Fu)を導入する際に、かかる官能基を含有する各種のビニル系単量体(m-4)が使用されるが、それらのうち、炭素原子に結合した水酸基含有ビニル系単量体として特に代表的なもののみを例示するにとどめれば、

20

【0097】

2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレートもしくは4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレートの如き、ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート類；2-ヒドロキシエチルビニルエーテルもしくは4-ヒドロキシブチルビニルエーテルの如き、各種の炭素原子に結合した水酸基含有ビニルエーテル類；

【0098】

2-ヒドロキシエチルアリルエーテルの如き、各種の炭素原子に結合した水酸基含有アリルエーテル類；前掲したような各種の炭素原子に結合した水酸基含有単量体類と、 γ -カプロラクトンなどで以て代表されるような、種々のラクトン類との付加物などである。

30

【0099】

ビニル系単量体(m-4)のうち、ブロック水酸基を有するビニル系単量体として特に代表的なもののみを例示するにとどめれば、2-トリメチルシロキシエチル(メタ)アクリレート、4-トリメチルシロキシブチル(メタ)アクリレート、2-トリメチルシロキシエチルビニルエーテルもしくは4-トリメチルシロキシブチルビニルエーテルの如き、特開昭62-283163号公報に開示されているような、各種のシリルエーテル基含有ビニル系単量体類；

【0100】

2-(1-エトキシ)エトキシエチル(メタ)アクリレート、2-(1-n-ブトキシ)エトキシエチル(メタ)アクリレート、2-[2-(メタ)アクリロイルオキシ]エトキシテトラヒドロフランもしくは2,2-ジメチル-4-(メタ)アクリロイルオキシメチルジオキサランの如き、特開平4-41515号公報に開示されているような、各種のアセタール基ないしはケタール基含有含有ビニル系単量体類；

40

【0101】

または3-[2-(メタ)アクリロイルオキシ]エチルオキサゾリジン、2,2-ジメチル-3-[2-(メタ)アクリロイルオキシ]エチルオキサゾリジンもしくは2-イソブチル-2-メチル-3-[2-(メタ)アクリロイルオキシ]エチルオキサゾリジンの如き、各種のオキサゾリジン基含有ビニル系単量体類などである。

【0102】

ビニル系単量体(m-4)のうち、シクロカーボネート基含有ビニル系単量体として特

50

に代表的なもののみを例示するにとどめれば、

【0103】

2, 3 - カーボネートプロピル (メタ) アクリレート、2 - メチル - 2, 3 - カーボネートプロピル (メタ) アクリレートもしくは 3, 4 - カーボネートブチル (メタ) アクリレートの如き、5 員環のシクロカーボネート基含有ビニル系単量体類；さらには、〔5 - N - (メタ) アクリロイルカルバモイルオキシ〕メチル - 5 - エチル - 1, 3 - ジオキサソ - 2 - オンもしくは 5 - 〔N - { 2 - (メタ) アクリロイルオキシ } エチルカルバモイルオキシ〕メチル - 5 - エチル - 1, 3 - ジオキサソ - 2 - オンの如き、6 員環のシクロカーボネート基含有ビニル系単量体類などがある。

【0104】

ビニル系単量体 (m - 4) のうち、エポキシ基含有ビニル系単量体 (m - 4) の特に代表的なもののみを例示するにとどめれば、グリシジル (メタ) アクリレート、メチルグリシジル (メタ) アクリレート、3, 4 - エポキシシクロヘキシルメチル (メタ) アクリレート、ビニルシクロヘキセンオキシド、グリシジルビニルエーテル、メチルグリシジルビニルエーテルまたはアリルグリシジルエーテルの如き、種々の化合物などである。

【0105】

ビニル系単量体 (m - 4) のうち、1 級アミド基ないしは 2 級アミド基含有ビニル系単量体として特に代表的なもののみを例示するにとどめれば、(メタ) アクリルアミド、N - イソプロピル (メタ) アクリルアミド、N - メチル (メタ) アクリルアミド、N - ビニルフォルムアミド、メチル (メタ) アクリルアミドグリコレート、メチル (メタ) アクリルアミドグリコレートメチルエーテル、N - メチロール (メタ) アクリルアミド、N - n - ブトキシメチル (メタ) アクリルアミド、2 - イソシアナートエチル (メタ) アクリレートとアセチルアセトンまたはアセト酢酸エステル類との付加反応物の如き、種々の化合物などである。

【0106】

ビニル系単量体 (m - 4) のうち、カーバメート基含有ビニル系単量体として特に代表的なもののみを例示するにとどめれば、

【0107】

N - (メタ) アクリロイルカルバミン酸メチル、N - (メタ) アクリロイルカルバミン酸エチル、N - { 2 - (メタ) アクリロイルオキシ } エチルカルバミン酸エチル、2 - カルバモイルオキシエチル (メタ) アクリレート、2 - (N - メチルカルバモイルオキシ) エチル (メタ) アクリレート、2 - (N - エチルカルバモイルオキシ) エチル (メタ) アクリレートもしくは 3 - イソプロペニル - , - ジメチルベンジルイソシアネートと、2 - ヒドロキシプロピルカーバメートとの付加反応物；2 - イソシアナートエチル (メタ) アクリレートと、フェノールとの付加反応物；2 - イソシアナートエチル (メタ) アクリレートと、エタノールとの付加反応物；または 2 - イソシアナートエチル (メタ) アクリレートと、メチルエチルケトオキシムとの付加反応物のような種々の化合物などである。

【0108】

ビニル系単量体 (m - 4) のうち、前掲した構造式 (S - I I) で示される官能基を有するビニル系単量体として特に代表的なもののみを例示するにとどめれば、2 - イソシアナートエチル (メタ) アクリレートもしくは 3 - イソプロペニル - , - ジメチルベンジルイソシアネートの如き、各種のイソシアナート基含有ビニル系単量体と、- カプロラクタムもしくは - ブチロラクタムの如き、各種のアミド化合物との付加反応物のような種々の化合物などである。

【0109】

そしてまた、前述した (i) ~ (i i i) あるいは (v) ~ (v i i) なる方法に従って、ビニル系重合体 (b - 3) または (b - 4) を調製する際に使用することが出来る、ビニル系単量体 (m - 1)、ビニル系単量体 (m - 2) および (m - 4) と共重合可能な其の他のビニル系単量体 (m - 3) として特に代表的なもののみを例示するにとどめれば、

10

20

30

40

50

【 0 1 1 0 】

メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、*n*-プロピル(メタ)アクリレート、*n*-ブチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレートもしくはラウリル(メタ)アクリレートの如き、 $C_{11} \sim C_{22}$ なる炭素数の1級ないしは2級アルキルアルコールと、(メタ)アクリル酸との各種エステル類；

【 0 1 1 1 】

ベンジル(メタ)アクリレートもしくは2-フェニルエチル(メタ)アクリレートの如き、各種のアラルキル(メタ)アクリレート類；シクロヘキシル(メタ)アクリレートもしくはイソボロニル(メタ)アクリレートの如き、各種のシクロアルキル(メタ)アクリレート類；2-メトキシエチル(メタ)アクリレートもしくは4-メトキシブチル(メタ)アクリレートの如き、各種の - アルコキシアルキル(メタ)アクリレート類；

10

【 0 1 1 2 】

スチレン、*p*-tert-ブチルスチレン、 - メチルスチレンもしくはビニルトルエンの如き、各種の芳香族ビニル系単量体類；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ピバリン酸ビニル、パーサティック酸ビニルもしくは安息香酸ビニルの如き、各種のカルボン酸ビニルエステル類；

【 0 1 1 3 】

クロトン酸メチルもしくはクロトン酸エチルの如き、各種のクロトン酸のアルキルエステル類；ジメチルマレート、ジ-*n*-ブチルマレート、ジメチルフマレート、ジ-*n*-ブチルフマレート、ジメチルイタコネートもしくはジ-*n*-ブチルイタコネートの如き、各種の不飽和二塩基酸のジアルキルエステル類；

20

【 0 1 1 4 】

(メタ)アクリロニトリルもしくはクロトノニトリルの如き、各種のシアノ基含有単量体類；フッ化ビニル、フッ化ビニリデン、テトラフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチエレンもしくはヘキサフルオロプロピレンの如き、各種のフルオロオレフィン類；塩化ビニルもしくは塩化ビニリデンの如き、各種のクロル化オレフィン類；エチレン、プロピレン、イソブチレン、1-ブテンもしくは1-ヘキセンの如き、各種の - オレフィン類；

【 0 1 1 5 】

エチルビニルエーテル、*n*-ブチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテルもしくは*n*-ヘキシルビニルエーテルの如き、各種のアルキルビニルエーテル類；シクロペンチルビニルエーテルもしくはシクロヘキシルビニルエーテルの如き、各種のシクロアルキルビニルエーテル類；

30

【 0 1 1 6 】

N,N-ジメチル(メタ)アクリルアミド、*N*-(メタ)アクリロイルモルホリン、*N*-(メタ)アクリロイルピロリジン、*N*-ビニルピロリドンの如き、3級アミド基含有単量体類などである。

【 0 1 1 7 】

以上に掲げられたような種々の単量体を用いて、当該ビニル系重合体(b-3)または(b-4)を調製するには、溶液重合法、非水分散重合法または塊状重合法などのような、公知慣用の種々の重合法を利用し適用することが出来るが、それらのうちでも、特に、有機溶剤中での溶液ラジカル重合法によるのが、最も簡便である。

40

【 0 1 1 8 】

此の溶液ラジカル重合法を適用する際に使用できる重合開始剤としては、勿論ながら、公知慣用の種々の化合物が使用できるけれども、それらのうちでも特に代表的なもののみを例示するにとどめれば、

【 0 1 1 9 】

2, 2'-アゾビス(イソブチロニトリル)、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)もしくは2, 2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)の如き、各種

50

のアゾ化合物類；

【0120】

または *tert*-ブチルパーオキシピバレート、*tert*-ブチルパーオキシベンゾエート、*tert*-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、ベンゾイルパーオキシド、ジ-*tert*-ブチルパーオキシド、クメンハイドロパーオキシドもしくはジイソプロピルパーオキシカーボネートの如き、各種の過酸化物類などである。

【0121】

また、溶液ラジカル重合法を適用する際に使用できる有機溶剤としては、公知慣用の有機溶剤のいずれをも使用することが出来るし、しかも、それらは、単独使用でも2種類以上の併有でもよいことは、勿論であるが、引き続いて行われるポリシロキサン(a-2)との複合化反応をスムーズに進行させるために、前記した如き各種のアルコール性水酸基を有する有機溶剤を必須成分として含有することが望ましい。

【0122】

かかる有機溶剤のうち、アルコール性水酸基を有するもの以外で、特に代表的なもののみを例示するにとどめれば、*n*-ヘキサン、*n*-ヘプタン、*n*-オクタン、シクロヘキサン、シクロペンタンもしくはシクロオクタンの如き、各種の脂肪族系ないしは脂環式系の炭化水素類；

【0123】

トルエン、キシレンもしくはエチルベンゼンの如き、各種の芳香族炭化水素類；ギ酸メチル、ギ酸エチル、酢酸エチル、酢酸*n*-ブチルもしくは酢酸*n*-アミル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテートまたはエチレングリコールモノエチルエーテルアセテートもしくはエチレングリコールモノブチルエーテルアセテートの如き、各種のエステル類；

【0124】

アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、メチル*n*-アミルケトンまたはシクロヘキサノンの如き、各種のケトン類；あるいはジメトキシエタン、テトラヒドロフランまたはジ-*n*-ブチルエーテルの如き、各種のエーテル類；さらには、*N*-メチルピロリドン、ジメチルフォルムアミド、ジメチルアセトアミドまたはエチレンカーボネートなどである。

【0125】

ビニル系重合体(b-3)または(b-4)を調製する際に、酸基含有単量体の使用量が多くなると、重合時に、ゲル化が起こることが、屢々あるので、注意を要する。

【0126】

こうしたゲル化を防止するためには、エチルオルソアセテート、エチルオルソ-*n*-ブチレート、エチルオルソフォーメイト、エチルオルソプロピオネートまたはメチルオルソフォーメイトの如き、各種の加水分解性エステル類を、前掲したような溶剤類と併用すればよい。

【0127】

以上に掲げたような、それぞれ、単量体類、重合開始剤類および有機溶剤類を使用して、公知慣用の溶液ラジカル重合法を適用することによって、目的とする各種のビニル系重合体(b-3)または(b-4)を調製することが出来る。

【0128】

また、ビニル系重合体(b-3)または(b-4)中に導入されるべき加水分解性シリル基量としては、それぞれの重合体の固形分の1,000グラム当たりの加水分解性シリル基のモル数として、大約0.005~大約3モルなる範囲内が適切であり、好ましくは、0.01~2モルなる範囲内が適切であるし、さらに一層好ましくは、0.05~1モルなる範囲内が適切である。

【0129】

約0.005モル未満の場合には、どうしても、本発明の電着塗料から得られる硬化塗膜の耐久性などを低下せしめるようになるし、一方、約3モルを超えて余りにも多くなる

10

20

30

40

50

場合には、複合樹脂（c - 9）または（c - 10）の調製の際に、反応溶液の粘度が上昇するようになり、ひいては、ゲル化が起きてしまうなどの不都合があるので、いずれの場合も好ましくない。

【0130】

したがって、上述したような好ましい量の加水分解性シリル基が導入されるように、それぞれ、加水分解性シリル基含有単量体、加水分解性シリル基含有連鎖移動剤あるいは加水分解性シリル基含有重合開始剤の使用量を、適切に設定する必要がある。

【0131】

また、ビニル系重合体（b - 3）または（b - 4）中に導入されるべき酸基の量としては、それぞれの重合体の固形分の1,000グラム当たりの酸基のモル数として、約0.1～約10モルなる範囲内が適切であるし、好ましくは、0.2～5モルなる範囲内が適切であるし、最も好ましくは、0.3～3モルなる範囲内が適切である。

10

【0132】

したがって、上述したような好ましい量の酸基が導入されるように、酸基を含有するビニル系単量体の使用量を、適切に設定する必要がある。

【0133】

さらには、ビニル系重合体（b - 4）中に導入されるべき、官能基（Fu）を有するビニル系単量体（m - 4）のうちの少なくとも1種のビニル系単量体の共重合量としては、ビニル系重合体（b - 4）の固形分の1,000グラム当たりの当該官能基のモル数として、約0.1～約5モルなる範囲内となるような量が適切であり、好ましくは、0.2～3モルなる範囲内が適切であるし、さらに一層好ましくは、0.3～2モルなる範囲内が適切である。

20

【0134】

さらに、これらビニル系重合体（b - 3）または（b - 4）の数平均分子量としては、大約500～大約200,000なる範囲内が、好ましくは、1,000～50,000なる範囲内が適切であるし、一層好ましくは、1,500～20,000なる範囲内が適切である。

【0135】

これらのビニル系重合体（b - 3）または（b - 4）の数平均分子量が、約500未満の場合には、どうしても、本発明の電着塗料から得られる硬化塗膜の機械的強度などが劣るようになるし、一方、約200,000を超えて余りにも高くなる場合には、どうしても、硬化塗膜の外観が低下したりするので、いずれの場合も好ましくない。

30

【0136】

ビニル系重合体（b - 3）として、重合性不飽和二重結合を有する、ポリエステル樹脂またはアルキド樹脂などのような、ビニル系重合体以外の重合体の存在下に、前記した各種の方法（i）～（iii）で重合を行うことにより得られる、ビニル系重合体セグメントをグラフト化せしめた形の、ポリエステル樹脂またはアルキド樹脂などを使用することも出来る。

【0137】

ビニル系重合体（b - 4）として、重合性不飽和二重結合を有する、ポリエステル樹脂またはアルキド樹脂などのような、ビニル系重合体以外の重合体の存在下に、前記した各種の方法（v）～（vii）で重合を行うことにより得られる、ビニル系重合体セグメントをグラフト化せしめた形の、ポリエステル樹脂またはアルキド樹脂などを使用することも出来る。

40

【0138】

重合体（b - 3）または（b - 4）のうちのポリウレタン系重合体を調製するには、各種のジヒドロキシ化合物および各種のジイソシアネート化合物に加えて、加水分解性シリル基を導入するための原料成分として、加水分解性シリル基を有するジアミン化合物または加水分解性シリル基を有するモノアミン化合物を使用し、さらに、酸基を導入するための原料成分としての、ジメチロールプロピオン酸もしくはジメチロールブタン酸の如き酸

50

基と炭素原子に結合した水酸基を併有する化合物等の公知慣用の種々の原料成分を使用して、特開昭51-90391号公報、特開昭55-73729号公報または特開昭60-255817号公報に記述されている方法を適用すればよい。

【0139】

さらに、重合体(b-4)のうちのポリウレタン系重合体を調製するには、前記したポリウレタン系重合体(b-3)を調製する際に使用されるものとして既に掲げたような公知慣用の各種の原料類に加えて、前記した官能基(Fu)を有し、しかも、イソシアネート基と反応する活性水素を有する基を、1個または2個、有するような種々の化合物を原料成分として使用して、公知慣用の種々の方法を適用すればよい。

【0140】

ポリウレタン系重合体(b-4)を調製する際に使用される、官能基(Fu)を有し、しかも、イソシアネート基と反応する活性水素を有する基を、1個または2個、有する化合物として特に代表的なもののみを例示するにとどめれば、4-ヒドロキシメチル-1,3-ジオキソラン-2-オン、グリシドール、2-ヒドロキシエチルカーバメートもしくは2-ヒドロキシプロピルカーバメートの如き、各種の官能基と炭素原子に結合した水酸基とを併有する化合物などである。

【0141】

前述したような方法で以て調製されるポリウレタン系重合体(b-3)~(b-4)中に導入されるべき加水分解性シリル基の量としては、それぞれの重合体の固形分1,000グラム当たり、大約0.005~大約3モルなる範囲内が適切であり、好ましくは、0.01~2モルなる範囲内が適切であるし、さらに一層好ましくは、0.05~1モルなる範囲内が適切である。

【0142】

約0.005モル未満の場合には、どうしても、ポリウレタン系重合体(b-3)または(b-4)と、ポリシロキサン(a-2)との間の複合化反応が進行しづらくなり、ひいては、本発明の電着塗料から得られる硬化塗膜の耐久性などが低下するようになるし、一方、約3モルを超えて余りにも多くなる場合には、前記した複合化反応時の溶液粘度が上昇し、ひいては、ゲル化を惹起してしまうようになるなどの不都合が認められるようになるので、いずれの場合も好ましくない。

【0143】

また、ポリウレタン系重合体(b-3)または(b-4)中に導入されるべき酸基の量としては、それぞれの重合体の固形分の1,000グラム当たりの酸基のモル数として、約0.1~約10モルなる範囲内が適切であるし、好ましくは、0.2~5モルなる範囲内が適切であるし、最も好ましくは、0.3~3モルなる範囲内が適切である。

【0144】

さらには、ポリウレタン系重合体(b-4)中に導入されるべき、それぞれ、炭素原子に結合した水酸基、ブロック水酸基、シクロカーボネート基、エポキシ基、1級アミド基、2級アミド基、カーバメート基または前掲した構造式(S-II)で示される官能基などによって代表される、官能基(Fu)の導入量としては、ポリウレタン系重合体(b-4)の固形分の1,000グラム当たりの官能基のモル数として、約0.1~約5モルなる範囲内が適切であり、好ましくは、0.2~3モルなる範囲内が適切であるし、さらに一層好ましくは、0.3~2モルなる範囲内が適切である。

【0145】

また、ポリウレタン系重合体(b-3)または(b-4)の数平均分子量としては、大約500~大約100,000なる範囲内が、好ましくは、1,000~50,000なる範囲内が適切であるし、一層好ましくは、1,500~30,000なる範囲内が適切である。

【0146】

ポリウレタン系重合体(b-3)または(b-4)の数平均分子量が、約500未満の場合には、どうしても、本発明の電着塗料から得られる硬化塗膜の機械的強度などが劣る

10

20

30

40

50

ようになるし、一方、約 100,000 を超えて余りにも高くなる場合には、どうしても、硬化塗膜の外観が低下したりするようになるので、いずれの場合も好ましくない。

【0147】

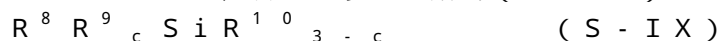
次いで、複合樹脂(c-9)または(c-10)のもう一方の構成成分である、アリール基もしくはシクロアルキル基と加水分解性基が共に結合した珪素原子および/またはアリール基もしくはシクロアルキル基と水酸基が共に結合した珪素原子を有するポリシロキサン(a-2)について述べる。

【0148】

こうしたポリシロキサン(a-2)として特に代表的なるもののみを例示するにとどめれば、アリール基もしくはシクロアルキル基の少なくとも1個と、加水分解性基の少なくとも2個とが共に結合した珪素原子を、一分子に少なくとも1個、有するような珪素化合物を加水分解縮合せしめることによって調製される、当該珪素化合物の加水分解縮合物、あるいは斯かる珪素化合物を部分加水分解縮合せしめることによって調製される、当該珪素化合物の部分加水分解縮合物などである。

【0149】

前記した如き、ポリシロキサン(a-2)を調製する際に使用される、アリール基もしくはシクロアルキル基の少なくとも1個と、加水分解性基の少なくとも2個とが共に結合した珪素原子を、一分子に少なくとも1個、有する珪素化合物としては、公知慣用の種々の化合物が、いずれも、使用できるけれども、それらのうちでも特に代表的なもののみを例示するにとどめれば、次のような一般式(S-IX)

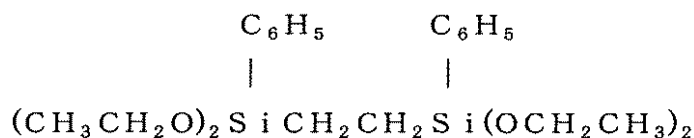


(ただし、式中の R^8 は、アリール基もしくはシクロアルキル基を、 R^9 は、置換基を有していてもいなくもよい、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基およびアルケニル基よりなる群から選ばれる、少なくとも一種の一価の有機基を、 R^{10})は水素原子、ハロゲン原子、アルコキシ基、置換アルコキシ基、アシロキシ基、フェノキシ基、メルカプト基、アミノ基、アミド基、アミノオキシ基、イミノオキシ基またはアルケニルオキシ基の如き加水分解性基を表わすものとし、また、cは0または1なる整数であるものとする。)

で以て示される珪素化合物；これらの珪素化合物の1種の部分加水分解縮合によって得られる部分加水分解縮合物；または此等の珪素化合物の2種以上の混合物の部分加水分解縮合によって得られる部分共加水分解縮合物；あるいは

【0150】

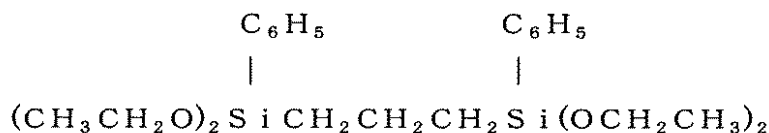
【化9】



または

【0151】

【化10】



などのような、アリール基の少なくとも1個と、加水分解性基の少なくとも2個とが共に結合した珪素原子を、一分子中に2個以上、有する珪素化合物などである。

【 0 1 5 2 】

前掲したような一般式 (S - I X) で示される珪素化合物として特に代表的なるもののみを例示するにとどめれば、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシランもしくはフェニルトリブトキシシランの如き、各種のフェニルトリアルコキシシラン類；メチルフェニルジメトキシシラン、メチルフェニルジエトキシシラン、エチルフェニルジメトキシシランもしくはエチルフェニルジエトキシシランの如き、各種のアルキルフェニルジアルコキシシラン類；ジフェニルジメトキシシランもしくはジフェニルジエトキシシランの如き、各種のジフェニルジアルコキシシラン類；

【 0 1 5 3 】

シクロペンチルトリメトキシシラン、シクロペンチルトリエトキシシラン、シクロヘキシルトリメトキシシランもしくはシクロヘキシルトリエトキシシランの如き、各種のシクロアルキルトリアルコキシシラン類；シクロペンチルメチルジメトキシシラン、シクロペンチルメチルジエトキシシラン、シクロヘキシルメチルジメトキシシラン、シクロヘキシルメチルジエトキシシランもしくはシクロヘキシルエチルジエトキシシランの如き、各種のアルキルシクロアルキルジアルコキシシラン類；ジシクロペンチルジメトキシシラン、ジシクロペンチルジエトキシシラン、ジシクロヘキシルジメトキシシランもしくはジシクロヘキシルジエトキシシランの如き、各種のジシクロアルキルジアルコキシシラン類；

【 0 1 5 4 】

フェニルトリクロロシラン、メチルフェニルジクロロシラン、エチルフェニルジクロロシランもしくはジフェニルジクロロシランの如き、各種のモノフェニル - ないしはジフェニルクロロシラン類；シクロペンチルトリクロロシラン、シクロヘキシルトリクロロシラン、シクロペンチルメチルジクロロシラン、シクロヘキシルメチルジクロロシラン、ジシクロペンチルジクロロシランもしくはジシクロヘキシルジクロロシランの如き、各種のモノシクロアルキル - ないしはジシクロアルキルクロロシラン類；

【 0 1 5 5 】

フェニルトリアセトキシシラン、メチルフェニルジアセトキシシラン、エチルフェニルジアセトキシシランもしくはジフェニルジアセトキシシランの如き、各種のモノフェニル - ないしはジフェニルアセトキシシラン類；またはシクロペンチルトリアセトキシシラン、シクロヘキシルトリアセトキシシラン、シクロペンチルメチルジアセトキシシラン、シクロヘキシルメチルジアセトキシシラン、ジシクロペンチルジアセトキシシランもしくはジシクロヘキシルジアセトキシシランの如き、各種のモノシクロアルキル - ないしはジシクロアルキルアセトキシシラン類などである。

【 0 1 5 6 】

これらのアリール基と加水分解性基を有する珪素化合物のうちで、ポリシロキサン (a - 2) を調製する際に使用される化合物として特に望ましいもののみを例示するにとどめれば、フェニルトリアルコキシシラン、アルキルフェニルジアルコキシシラン、ジフェニルジアルコキシシラン、シクロヘキシルトリアルコキシシラン、アルキルシクロヘキシルジアルコキシシラン、ジシクロヘキシルジアルコキシシラン、フェニルトリクロロシラン、アルキルフェニルジクロロシラン、ジフェニルジクロロシラン、シクロヘキシルトリクロロシラン、アルキルシクロヘキシルジクロロシランもしくはジシクロヘキシルジクロロシラン、それらの部分加水分解縮合物または其れらの部分共加水分解縮合物などである。

【 0 1 5 7 】

斯かるポリシロキサン (a - 2) を調製するに際して、前掲したような各種の珪素化合物に加えて、トリメチルメトキシシラン、トリメチルエトキシシラン、トリエチルメトキシシラン、トリエチルエトキシシラン、トリフェニルメトキシシラン、トリフェニルエトキシシラン、トリメチルクロロシラン、トリエチルクロロシランまたはトリフェニルクロロシランのような、一分子中に珪素原子に結合した加水分解性基を 1 個のみ有する、いわゆる 1 官能性の珪素化合物、あるいは、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシランもしくはメチルトリ - n - ブトキシシランの如きアリール基もしくはシクロアルキル基を有しない 3 官能性の珪素化合物、さらには、ジメチルジメトキシシラン、ジメチル

10

20

30

40

50

ジエトキシシランもしくはジメチルジ - n - ブトキシシランの如きアリール基もしくはシクロアルキル基を有しない 2 官能性の珪素化合物、をも併用することが出来る。

【 0 1 5 8 】

前記したような各種の珪素化合物を加水分解縮合ないしは部分加水分解縮合せしめることによって、ポリシロキサン (a - 2) として使用される加水分解縮合物ないしは部分加水分解縮合物を得ることが出来るが、その際に、触媒を使用してもよいし、使用しなくてもよいが、これらの縮合反応を容易に進行させる上からは、触媒を使用することが望ましい。

【 0 1 5 9 】

ここにおいて、触媒を使用する場合には、公知慣用の触媒のいずれをも使用することが出来るし、しかも、それらは単独使用でも、2 種類以上の併用でもよいことは、勿論である。

【 0 1 6 0 】

かかる触媒として特に代表的なもののみを例示するにとどめれば、塩酸、硫酸または燐酸の如き、各種の無機酸類；p - トルエンスルホン酸、燐酸モノイソプロピルまたは酢酸の如き、各種の有機酸類；

【 0 1 6 1 】

水酸化ナトリウムまたは水酸化カリウムの如き、各種の無機塩基類；テトライソプロピルチタネートまたはテトラブチルチタネートの如き、各種のチタン酸エステル類；ジブチル錫ジラウレートまたはオクチル酸錫の如き、各種の錫カルボン酸塩類；

【 0 1 6 2 】

鉄、コバルト、マンガンまたは亜鉛の如き、各種の金属のナフテン酸塩あるいはオクチル酸塩の如き金属カルボン酸塩類；アルミニウムトリセチルアセトネートの如き、各種のアルミニウム化合物；

【 0 1 6 3 】

1 , 8 - ジアザビシクロ [5 . 4 . 0] ウンデセン - 7 (D B U) 、 1 , 5 - ジアザビシクロ [4 . 3 . 0] ノネン - 5 (D B N) 、 1 , 4 - ジアザビシクロ [2 . 2 . 2] オクタン (D A B C O) 、トリ - n - ブチルアミンもしくはジメチルベンジルアミン、ブチルアミン、オクチルアミン、

【 0 1 6 4 】

トリエタノールアミン、イミダゾール、1 - メチルイミダゾール、2 , 4 - ジメチルイミダゾールもしくは 1 , 4 - ジエチルイミダゾールの如き、各種のアミン化合物類；

【 0 1 6 5 】

テトラメチルアンモニウム塩、テトラブチルアンモニウム塩、ジラウリルジメチルアンモニウム塩もしくはトリオクチルメチルアンモニウム塩の如き、各種の 4 級アンモニウム塩類であって、

【 0 1 6 6 】

さらには、代表的なる対アニオンとして、それぞれ、クロライド、ブロマイド、カルボキシレートもしくはハイドロオキサイドなどを有する 4 級アンモニウム塩類などである。

【 0 1 6 7 】

使用される触媒量としては、加水分解もしくは部分加水分解に供される珪素化合物に対して、約 0 . 0 0 0 1 ~ 約 1 0 重量 % なる範囲内が、好ましくは、0 . 0 0 0 5 ~ 3 重量 % なる範囲内が、特に好ましくは、0 . 0 0 0 5 ~ 1 重量 % なる範囲内が適切である。

【 0 1 6 8 】

また、前記反応に用いられる水の量としては、かかる珪素化合物の珪素原子に結合している加水分解性基の 1 モルに対して、約 0 . 0 5 モル以上が、好ましくは、0 . 1 モル以上が適切であるし、さらに好ましくは、0 . 2 モル以上が適切である。

【 0 1 6 9 】

0 . 0 5 モル未満の場合には、どうしても、加水分解の速度が著しく遅くなってしまい、実用上、好ましくないけれども、此の水の量が、5 モルとか、1 0 モルとか、珪素原子

10

20

30

40

50

に結合している加水分解性基の 1 モルに対して、大過剰となるように使用することは、一向に、支障が無い。

【 0 1 7 0 】

そして、これらの触媒および水の添加は、一括添加でも、分割添加でもよく、また、触媒と水を混合した形で以て添加しても、あるいは別々に、添加してもよいことは、勿論である。

【 0 1 7 1 】

かかる反応の反応温度としては、0 ~ 150 程度が適切であり、好ましくは、20 ~ 100 が適切であるし、一方、これらの反応の圧力としては、常圧、加圧または減圧下の、いずれの条件においても行うことが出来る。

【 0 1 7 2 】

そして、かかる反応の副生成物である、それぞれ、アルコールや水などが、引き続いて行われる、ポリシロキサン (a - 2) と重合体 (b - 3) または (b - 4) の複合化工程や、得られる水性樹脂の安定性などに対して問題を起こすようであれば、蒸留などの手段によって、系外に除くことが出来るし、問題が無ければ、そのまま、系内に存在させておいて、一向に、支障は無い。

【 0 1 7 3 】

また、かかる反応に際しては、公知慣用の種々の有機溶剤を使用してもよいし、使用しなくてもよいけれども、引き続いて行われる重合体 (b - 3) または (b - 4) との複合化工程をスムーズに進行させるために、前掲した如き各種のアルコール性水酸基を有する有機溶剤を必須成分として含有する媒体を使用することが望ましい。

【 0 1 7 4 】

そして、かかるアルコール性水酸基を有する有機溶剤を必須成分として含有する媒体を使用して、ポリシロキサン (a - 2) を調製する際には、珪素原子に結合した加水分解性基を、一分子中に少なくとも 3 個、有する珪素化合物の、前記有機溶剤中における濃度としては、5 重量 % 程度以上にすることが望ましい。

【 0 1 7 5 】

また、当該ポリシロキサン (a - 2) としては、上述した如く調製したものを使用してよいし、市販のポリシロキサンを使用することもできる。

【 0 1 7 6 】

かかる市販のポリシロキサンとして特に代表的なもののみを例示するにとどめれば、水酸基もしくはメトキシ基に加えてフェニル基が結合した珪素原子を有するポリシロキサンとして市販されている、「TSR - 160 もしくは 165」[東芝シリコン (株) 製の商品名] もしくは「SH - 6018」[東レ・ダウコーニング・シリコン (株) 製の商品名] などで以て代表されるような、線状、環状あるいは分岐状の構造を有する、加水分解縮合物ないしは部分加水分解縮合物などである。

【 0 1 7 7 】

上述した、重合体 (b - 3) または (b - 4) とポリシロキサン (a - 2) とから、(5) なる方法により、複合樹脂 (C - 3) または (C - 4) のうち、アニオン性基を有するタイプを調製するには、重合体 (b - 3) または (b - 4) とポリシロキサン (a - 2) とを縮合反応せしめて複合樹脂 (c - 9) または (c - 10) を調製し、ついで、該複合樹脂中に含まれる酸基を、塩基性化合物で以て部分中和ないしは完全中和せしめればよい。

【 0 1 7 8 】

(5) なる方法により、複合樹脂 (c - 9) または (c - 10) のそれぞれを調製する場合の重合体 (b - 3) または (b - 4) と、ポリシロキサン (a - 2) との使用割合は、得られる複合樹脂 (C - 3) または (C - 4) における重合体セグメント (B - 1) もしくは (B - 2) とポリシロキサンセグメント (A - 2) との比率が、上述した如き好ましい範囲内となるように設定すればよい。

【 0 1 7 9 】

10

20

30

40

50

さらに、(5)なる方法のうち、複合樹脂(c-9)または(c-10)の調製に際しては、有機溶剤を使用してもよいし、使用しなくてもよいが、攪拌などが容易に行なえるようにするためには、ビニル系重合体(b-3)を調製する際に使用できるものとして既に掲げたような、種々の有機溶剤類を使用することが望ましい。

【0180】

(5)なる方法のうち、複合樹脂(c-9)または(c-10)の調製に際しては、各成分の合計濃度を、該反応により生成する複合樹脂(c-9)または(c-10)のそれぞれの、複合化反応終了時点での、濃度として、5重量%程度以上に、好ましくは、10重量%以上に、さらに好ましくは、20重量%以上になるように設定することが望ましい。そして、この濃度の調整は、前掲したような各種の有機溶剤類で以て行なうことが出来る。

10

【0181】

上述のようにして、複合樹脂(C-3)または(C-4)のうち、アニオン性基を有するタイプを調製することが出来るが、かかる複合樹脂中に含まれる有機溶剤類は、除去せずとも、そのまま、前記した、珪素原子に結合した加水分解性基および/または珪素原子に結合した水酸基を有するポリシロキサン(p)と混合せしめることができるし、また、ポリシロキサン(p)との混合に先立ち、蒸留操作などによって除去することも出来る。

【0182】

このようにして得られる複合樹脂(C-3)または(C-4)と、珪素原子に結合した加水分解性基および/または珪素原子に結合した水酸基を有するポリシロキサン(p)と混合せしめ、さらに必要に応じて縮合せしめたのち、水性媒体に分散ないしは溶解せしめることによって、水性樹脂(W-3)または(W-4)が調製される。

20

【0183】

その際に使用されるポリシロキサン(p)としては、上述したポリシロキサン(a-2)、さらには、市販のポリシロキサン等既に例示した各種のものを使用することが出来るが、これらのうち、メチルトリアルコキシシラン、メチルトリクロロシランあるいはメチルトリアセトキシシランの如き有機基としてメチル基を有する3官能性のシラン化合物を必須の原料成分として使用し調製されたものであることが、本発明の電着塗料の硬化性とか硬化塗膜の耐溶剤性等の点から、特に好ましい。

30

【0184】

そして、かかるポリシロキサン(p)において、全珪素原子に占める、メチル基が結合した3官能性のシランに由来する珪素原子の割合としては、20モル%以上が好ましく、そして30モル%以上がより好ましく、さらには50モル%以上が特に好ましい。

【0185】

上述したようなポリシロキサン(p)と、前記した複合樹脂(C-3)または(C-4)との混合物を、あるいは、さらに必要に応じて(p)と、(C-3)または(C-4)とを縮合せしめることにより得られる、(p)中の珪素原子に結合した加水分解性基および/または珪素原子に結合した水酸基の一部分と(C-3)または(C-4)中の珪素原子に結合した加水分解性基および/または珪素原子に結合した水酸基の一部分が脱水縮合した形の縮合反応生成物を、水性媒体に分散ないしは溶解せしめることにより、水性樹脂(W-3)または(W-4)が得られる。

40

【0186】

そして、その際に使用される(C-3)または(C-4)と(p)の使用比率は、水性樹脂(W-3)または(W-4)におけるポリシロキサンセグメント(A-2)と(p)に由来するポリシロキサンの合計量と重合体セグメント(B-1)または(B-2)との比率が、上述した如き好ましい範囲内となるように設定すればよい。

【0187】

複合樹脂(C-3)または(C-4)とポリシロキサン(p)との混合物もしくは縮合反応生成物から、水性樹脂(W-3)または(W-4)を調製するには、公知慣用の種々

50

の方法を適用することが出来る。たとえば、当該混合物もしくは縮合反応生成物に、単に、水あるいは水と水溶性の有機溶剤との混合物を添加せしめるか、あるいは当該部分もしくは完全中和物を、水あるいは水と水溶性の有機溶剤との混合物に加えることによって、水中に分散せしめるか、あるいは溶解せしめることによって、目的とする水性樹脂（W - 3）または（W - 4）を調製することが出来る。

【0188】

また、必要に応じて、このようにして調製される水性樹脂（W - 3）または（W - 4）中に含まれる有機溶剤を、加熱および/または減圧によって、部分的に、あるいは完全に除去せしめることによって、有機溶剤の含有率が低い、あるいは有機溶剤を含有しない水性樹脂（W - 3）または（W - 4）を調製することが出来る。

10

【0189】

上述のようにして、アニオン性基を含有する水性樹脂（W - 3）～（W - 4）を調製することが出来るが、上述した（5）～（8）なる各種の方法において、酸基に代えて、塩基性基を重合体（b - 3）～（b - 4）に導入し、且つ、中和剤として、塩基性化合物に代えて酸性化合物を使用することにより、カチオン性基を含有する水性樹脂（W - 3）～（W - 4）を調製することが出来る。

【0190】

重合体（b - 3）～（b - 4）のうちビニル系重合体に塩基性基を導入するには各種のアミノ基を含有するビニル系単量体を共重合せしめればよい。

【0191】

20

その際に使用される、アミノ基を含有するビニル系単量体の代表的なものとしては、2 - tert - ブチルアミノエチル（メタ）アクリレートもしくは2 - tert - ブチルアミノエチルクロトネートの如き2級アミノ基を含有する（メタ）アクリル酸エステルもしくはクロトン酸エステル；2 - ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、2 - ジエチルアミノエチル（メタ）アクリレート、2 - ジ - n - プロピルアミノエチル（メタ）アクリレート、3 - ジメチルアミノプロピル（メタ）アクリレート、4 - ジメチルアミノブチル（メタ）アクリレートまたはN - [2 - （メタ）アクリロイルオキシ]エチルモルホリンの如き、各種の3級アミノ基含有（メタ）アクリル酸エステル類；

【0192】

ビニルピリジン、N - ビニルカルバゾールもしくは、N - ビニルキノリンの如き、各種の3級アミノ基含有芳香族ビニル系単量体類；

30

【0193】

N - （2 - ジメチルアミノ）エチル（メタ）アクリルアミド、N - （2 - ジエチルアミノ）エチル（メタ）アクリルアミド、N - （2 - ジ - n - プロピルアミノ）エチル（メタ）アクリルアミドN - （4 - ジメチルアミノ）ブチル（メタ）アクリルアミドまたはN - [2 - （メタ）アクリルアミド]エチルモルホリンの如き、各種の3級アミノ基含有（メタ）アクリルアミド類；

【0194】

N - （2 - ジメチルアミノ）エチルクロトン酸アミド、N - （2 - ジエチルアミノ）エチルクロトン酸アミドまたはN - （4 - ジメチルアミノ）ブチルクロトン酸アミドの如き、各種の3級アミノ基含有クロトン酸アミド類；

40

【0195】

2 - ジメチルアミノエチルビニルエーテル、2 - ジエチルアミノエチルビニルエーテル、3 - ジメチルアミノプロピルビニルエーテルまたは4 - ジメチルアミノブチルビニルエーテルの如き、各種の3級アミノ基含有ビニルエーテル類などである。

【0196】

また、重合体（b - 3）～（b - 4）のうちポリウレタン系重合体に塩基性基を導入するには、ポリウレタン樹脂の調製にあたり、N - メチルジエタノールアミンもしくはN - エチルジエタノールアミンの如き3級アミノ基を含有するジヒドロキシ化合物を併用すればよい。

50

【0197】

そして、(b - 3) ~ (b - 4)に導入される塩基性基の量、(b - 4)に導入される官能基 (F u) の量、(b - 3) ~ (b - 4)の数平均分子量、(b - 3)または(b - 4)とポリシロキサン (a - 2) とポリシロキサン (p) との使用比率等は、上述したアニオン性基を含有する水性樹脂 (W - 3) ~ (W - 4) の調製方法に準じればよい。

【0198】

上述のようにして調製される水性樹脂 (W - 3) 中に含まれる官能基としては、複合樹脂 (C - 3) と、ポリシロキサン (p) との両方に由来する、珪素原子に結合した水酸基ならびに場合により含有される珪素原子に結合した加水分解性基があり、加えて、(C - 3) に由来する、塩基性化合物により中和された酸基または酸性化合物により中和された塩基性基ならびに場合によっては含有される遊離の酸基または遊離の塩基性基である。

10

【0199】

上述のようにして調製される水性樹脂 (W - 4) 中に含まれる官能基としては、複合樹脂 (C - 4) と、ポリシロキサン (p) との両方に由来する、珪素原子に結合した水酸基ならびに場合によっては含有される珪素原子に結合した加水分解性基があり、(C - 4) に由来する塩基性基により中和された酸基または酸性化合物により中和された塩基性基ならびに場合によっては含有される遊離の酸基または遊離の塩基性基があり、さらに、これら以外の官能基として、複合樹脂 (C - 4) に由来する、炭素原子に結合した水酸基、ブロック水酸基、1級アミド基、2級アミド基、カーバメート基または構造式 (S - I I) で示されるような官能基 (F u) の、少なくとも1種のものである。

20

【0200】

水性樹脂 (W - 3) ~ (W - 4) を調製する際に、重合体 (b - 3) ~ (b - 4) のそれぞれにアニオン性基の前駆官能基として、ブロックした酸基あるいは酸無水基を導入した場合には、水性樹脂 (W - 3) ~ (W - 4) を調製する過程で、それらのうちの、少なくとも一部分を、アニオン性基である中和された酸基に変換する必要がある。

【0201】

さらに、水性樹脂 (W - 4) を調製する際に、官能基 (F u) として、ブロック水酸基、エポキシ基またはシクロカーボネート基を重合体セグメント (B - 2) に導入しようとする場合には、複合樹脂 (C - 4) の合成段階で以て、さらには、これらを水に分散ないしは溶解する段階で以て、これらの官能基の少なくとも一部分は、加水分解あるいはアルコリシスなどによって、遊離の水酸基に変換されることもある。

30

【0202】

そして、斯かるブロック水酸基、エポキシ基またはシクロカーボネート基の種類とか、あるいは前述した複合化反応の条件、後述する (D) との混合の条件、あるいは、引き続き行われる、水への分散ないしは溶解の条件などによっては、斯かる各種の官能基は、完全に、遊離の水酸基に変換されることもある。

【0203】

このようにして調製される水性樹脂 (W - 3) ~ (W - 4) のそれぞれから、本発明の電着塗料を調製するには、一つには、(W - 3) ~ (W - 4) のそれぞれは、それ自体で、自己硬化性を有する処から、(W - 3) ~ (W - 4) のそれぞれを必須の成分として含有する自己硬化性の塗料とすればよいし、

40

【0204】

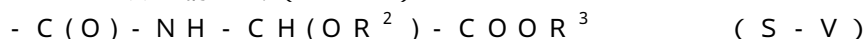
二つには、(W - 3) ~ (W - 4) のそれぞれに対して、さらに、前記した水性樹脂 (W - 3) ~ (W - 4) に含有される官能基と反応する官能基を有する化合物 (D) を配合せしめることによって、(W - 3) ~ (W - 4) のそれぞれに含まれる官能基と、化合物 (D) 中に含まれる官能基との間の、架橋反応をも利用する硬化性の塗料とすればよい。

【0205】

後者の形の硬化性の塗料の調製に際して使用されるこの化合物 (D) とは、前述した水性樹脂 (W - 3) ~ (W - 4) のそれぞれの中に含まれる、前述のような各種の官能基と反応する官能基を少なくとも1種有する、公知慣用の種々の化合物を指称するものであり

50

、こうした官能基として特に代表的なもののみを例示するにとどめれば、エポキシ基、シクロカーボネート基、ブロックされたイソシアネート基、１級アミド基、２級アミド基、カーバメート基、オキサゾリン基、N - ヒドロキシメチルアミノ基、N - アルコキシメチルアミノ基、カルボニル基、アセトアセチル基、シラノール基、珪素原子に結合した加水分解性基または次の構造式（S - V）



（ただし、式中の R^2 は水素原子、炭素数が１～８なるアルキル基またはアリール基を表わすものとし、また、 R^3 は炭素数が１～８なるアルキル基またはアリール基を表わすものとする。）で示されるような官能基などである。

【０２０６】

10

そして、当該化合物（D）中に含まれる官能基は、水性樹脂（W - ３）～（W - ４）のそれぞれの中に含まれる官能基の種類に応じて、適宜、選択される。そうした組み合わせとして特に代表的なもののみを例示するにとどめれば、シラノール基 - シラノール基、シラノール基 - アルコキシシリル基、アルコキシシリル基 - アルコキシシリル基、エポキシキ - カルボキシシル基、カルボキシシル基 - シクロカーボネート基、カルボキシシル基 - オキサゾリン基、カルボキシシル基 - カージイミド基、炭素原子に結合した水酸基 - アクリロイル基、炭素原子に結合した水酸基 - N - ヒドロキシメチルアミノ基、炭素原子に結合した水酸基 - N - アルコキシメチルアミノ基もしくは炭素原子に結合した水酸基 - ブロックイソシアネート基などである。

【０２０７】

20

当該化合物（D）としては、水性樹脂（W - ３）～（W - ４）のそれぞれの中に含まれる官能基によっては、前述したような種々の官能基のうちの２種以上を有するものであってもよい。また、当該化合物（D）としては、比較的、分子量の低い化合物に加えて、各種の樹脂類を使用することも出来るが、このような樹脂類として特に代表的なもののみを例示するにとどめれば、アクリル樹脂またはフッ素樹脂の如き、各種のビニル系重合体などをはじめ、さらには、ポリエステル樹脂、アルキド樹脂、ポリウレタン樹脂またはエポキシ樹脂などである。

【０２０８】

かかる化合物（D）として特に代表的なもののみを例示するにとどめれば、珪素原子に結合した水酸基および／または珪素原子に結合した加水分解性基を有する化合物、一分子中にブロックイソシアネート基と珪素原子に結合した加水分解性基とを併有する化合物、ブロックポリイソシアネート化合物、ポリシクロカーボネート化合物、ポリエポキシ化合物、アミノ樹脂、１級ないしは２級アミド基含有化合物、ポリヒドロキシ化合物、ポリアジリジン化合物、ポリアクリレート化合物、ポリカージイミド化合物、ポリオキサゾリン化合物などであり、これらの種々の化合物類は、単独使用であってもよいし、２種以上の併用であってもよい

30

【０２０９】

これらのうちでも特に好ましいものとしては、珪素原子に結合した水酸基および／または珪素原子に結合した加水分解性基を有する化合物、一分子中にブロックイソシアネート基と珪素原子に結合した加水分解性基とを併有する化合物、ブロックポリイソシアネート化合物、アミノ樹脂、１級ないしは２級アミド基含有化合物およびポリヒドロキシ化合物などが挙げられる。

40

【０２１０】

前記した、珪素原子に結合した水酸基および／または珪素原子に結合した加水分解性基を有する珪素化合物のうちでも特に代表的なもののみを例示するにとどめれば、前掲したような一般式（S - V I I I）とか一般式（S - I X）で以て示される珪素化合物；これらの珪素化合物の加水分解物あるいは加水分解縮合物；これらの珪素化合物の１種の部分加水分解縮合によって得られる部分加水分解縮合物；または此等の珪素化合物の２種以上の部分加水分解縮合によって得られる部分共加水分解縮合物などである。

【０２１１】

50

これらのうちでも、当該珪素化合物として特に代表的なもののみを例示するにとどめれば、テトラメトキシシランおよびテトラエトキシシラン、それらの部分加水分解縮合物、それらの部分共加水分解縮合物または珪素原子に結合した水酸基および/または珪素原子に結合した加水分解性基を有する、線状、分岐状ないしは環状の、あるいはラダー状のシリコーン樹脂などである。

【0212】

前記した、一分子中に、それぞれ、ブロックイソシアネート基と、珪素原子に結合した加水分解性基とを併せ有する化合物として特に代表的な化合物のみを例示するにとどめることにするならば、

【0213】

3 - イソシアナートプロピルトリメトキシシラン、3 - イソシアナートプロピルメチルジメトキシシラン、3 - イソシアナートプロピルトリエトキシシランまたは3 - イソシアナートプロピルメチルジエトキシシランの如き、イソシアネート基を含有する各種の珪素化合物をイソシアネート基のブロック剤と反応せしめて得られる化合物がある。

【0214】

ブロックイソシアネート基と、珪素原子に結合した加水分解性基とを併せ有する化合物を調製する際に使用されるブロック剤の代表的なものとしては、メタノール、エタノール、ベンジルアルコールまたは乳酸エステル等の如き、各種のアルコール類；

【0215】

フェノール、サリチル酸エステルまたはクレゾールの如き、各種のフェノール性水酸基含有化合物類；または、 ϵ -カプロラクタム、2 - ピロリドンまたはアセトアニリドの如き、各種のアמיד類；

【0216】

あるいはアセトンオキシムまたはメチルエチルケトオキシムの如き、各種のオキシム類などであるし、さらには、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチルまたはアセチルアセトンの如き、各種の活性メチレン化合物類などである。

【0217】

前記したブロックポリイソシアネート化合物としては、公知慣用の各種のポリイソシアネート化合物を上記した如き各種のブロック剤と反応せしめて、イソシアネート基をブロックして得られる化合物があるし、各種のポリイソシアネート化合物のイソシアネート基を環化二量化せしめることによって得られる種々のウレトジオン構造を含む化合物のように、熱によって、イソシアネート基が再生する部類の化合物などがある。

【0218】

かかるブロックポリイソシアネート化合物を調製する際に使用されるポリイソシアネート化合物の特に代表的なもののみを例示するにとどめれば、トリレンジイソシアネートまたはジフェニルメタン - 4, 4' - ジイソシアネートの如き、各種の芳香族ジイソシアネート類；

【0219】

メタ - キシリレンジイソシアネートまたは、 α - , β - , γ - テトラメチル - メタ - キシリレンジイソシアネートの如き、各種のアラルキルジイソシアネート類；

【0220】

ヘキサメチレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート、1, 3 - ビスイソシアナートメチルシクロヘキサン、2 - メチル - 1, 3 - ジイソシアナートシクロヘキサン、2 - メチル - 1, 5 - ジイソシアナートシクロヘキサンまたはイソホロンジイソシアネートの如き、各種の脂肪族ないしは脂環式ジイソシアネート類；

【0221】

前掲したような各種のポリイソシアネート類を、多価アルコール類と付加反応せしめることによって得られる、イソシアネート基を有する各種のプレポリマー類であるとか、

【0222】

前掲したような各種のポリイソシアネート類を環化三量化せしめることによって得られ

10

20

30

40

50

る、イソシアヌレート環を有する各種のプレポリマー類；

【0223】

前掲したような各種のポリイソシアネート類と、水とを反応せしめることによって得られる、ビウレット構造を有する各種のポリイソシアネート類；

【0224】

さらには、2 - イソシアナートエチル（メタ）アクリレート、3 - イソプロペニル -
- ジメチルベンジルイソシアネートまたは（メタ）アクリロイルイソシアネートの如き、
各種の、イソシアネート基を有するビニル単量体の単独重合体；

【0225】

または此等のイソシアネート基含有ビニル単量体を、該単量体と共重合可能なる、それぞ
れ、（メタ）アクリル系、ビニルエステル系、ビニルエーテル系、芳香族、ビニル系また
はフルオロオレフィン系ビニル単量体類などと共重合せしめることによって得られる、

【0226】

それぞれ、イソシアネート基含有アクリル系共重合体、ビニルエステル系共重合体または
フルオロオレフィン系共重合体のような、種々のビニル系共重合体類などである。

【0227】

そして、かかるポリイソシアネートのうちにあつて、特に、耐候性などの面からは、脂
肪族、アラルキル系ないしは脂環式ジイソシアネート化合物、それらの各種のジイソシア
ネート化合物から誘導される、種々のタイプのプレポリマーあるいはイソシアネート基含
有ビニル系重合体などの使用が、特に望ましい。

【0228】

続いて、前記したアミノ樹脂として特に代表的なもののみを例示するにとどめるなら
ば、

【0229】

メラミン、ベンゾグアナミン、アセトグアナミン、尿素またはグリコウリルの如き、各種
のアミノ基含有化合物を、ホルムアルデヒドまたはアセトアルデヒドの如き、各種のアル
デヒド化合物（ないしはアルデヒド供給物質）と反応せしめることによって得られるアル
キロール基を有する種々のアミノ樹脂；

【0230】

あるいは斯かるアルキロール基を有するアミノ樹脂を、メタノール、エタノール、n - ブ
タノールまたはi - ブタノール（イソブタノール）の如き、各種の低級アルコールと反応
せしめることによって得られる、種々のアルコキシアルキル基含有アミノ樹脂などである
。

【0231】

また、1級ないしは2級アミド基含有化合物として特に代表的なもののみを例示するに
とどめれば、前述したビニル系重合体（b - 4）を調製する際に使用される、官能基（F
u）を含有するビニル系単量体（m - 4）の一部として、すでに、例示しているような、
1級ないしは2級アミド基を有する、種々のビニル系単量体の単独重合体

【0232】

または此等の1級ないしは2級アミド基含有ビニル系単量体を、該単量体と共重合可能な
る、それぞれ、（メタ）アクリル系、ビニルエステル系、ビニルエーテル系、芳香族ビ
ニル系またはフルオロオレフィン系ビニル単量体類などと共重合せしめることによって得ら
れる、1級ないしは2級アミド基を有する、各種のアクリル系共重合体、ビニルエステル
系共重合体またはフルオロオレフィン系共重合体のような、種々のビニル系共重合体類な
どである。

【0233】

前記したポリヒドロキシ化合物として特に代表的なもののみを例示するにとどめれば、
エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコールまたはグリセリンなど
のような種々の低分子化合物などであり、また、ポリエチレングリコールまたはポリプロ
ピレングリコールなどをはじめ、さらには、ビニル系重合体（b - 4）を調製する際に使

10

20

30

40

50

用される、官能基（F u）を有するビニル系単量体（m - 4）の一部として、すでに、例示しているような、炭素原子に結合した水酸基を有する、種々のビニル単量体の単独重合体

【0234】

または此等の炭素原子に結合した水酸基含有ビニル単量体を、該単量体と共重合可能なる、それぞれ、（メタ）アクリル系、ビニルエステル系、ビニルエーテル系、芳香族ビニル系またはフルオロオレフィン系ビニル単量体類などと共重合せしめることによって得られる、炭素原子に結合した水酸基を有する、各種のアクリル系共重合体、ビニルエステル系共重合体またはフルオロオレフィン系共重合体のような、種々のビニル系共重合体類などである。

10

【0235】

当該化合物（D）が重合体である場合には、当該化合物（D）としては、無溶剤液状物、有機溶剤溶液、水溶液または水分散体のいずれの形態であっても使用することができる。

【0236】

水性樹脂（W - 3）～（W - 4）のそれぞれと、化合物（D）とを必須成分とする電着塗料を調製する場合の配合比率としては、当該化合物（D）が珪素原子に結合した水酸基および／または珪素原子に結合した加水分解性基を有する化合物である場合には、水性樹脂（W - 3）～（W - 4）のそれぞれの固形分の100重量部に対して、当該化合物（D）の固形分量が、約1～約200重量部の範囲内、好ましくは、3～150重量部の範囲内、一層好ましくは、5～100重量部の範囲内となるようにすればよい。

20

【0237】

また、当該化合物（D）が、一分子中にブロックイソシアネート基と珪素原子に結合した加水分解性基とを併有する化合物またはブロックポリイソシアネート化合物である場合には、水性樹脂（W - 3）～（W - 4）のそれぞれの中に含まれる、ブロックイソシアネート基と反応する官能基の1当量に対して、当該化合物（D）中に含まれる、ブロックイソシアネート基の量が約0.1～約10当量の範囲内、好ましくは、0.3～5当量の範囲内、一層好ましくは、0.5～2当量の範囲内となるように、当該化合物（D）を配合すればよい。

【0238】

当該化合物（D）が、アミノ樹脂である場合には、水性樹脂（W - 3）～（W - 4）のそれぞれの固形分の100重量部に対して、化合物（D）の固形分量が、約5～約200重量部の範囲内、好ましくは、10～150重量部の範囲内、一層好ましくは、15～100重量部の範囲内となるように配合すればよい。

30

【0239】

当該化合物（D）が、1級ないしは2級アミド基を有する化合物、ポリヒドロキシ化合物あるいはブロックポリイソシアネート等の上述の化合物以外の化合物である場合には、水性樹脂（W - 3）～（W - 4）のそれぞれの中に含まれる当該各種の化合物（D）に含有される官能基と反応する官能基の1当量に対して、当該化合物（D）中に含まれる官能基量が、約0.2～約5.0当量の範囲内、好ましくは、0.5～3.0当量の範囲内、一層好ましくは、0.7～2当量の範囲内となるように、化合物（D）を配合すればよい。

40

【0240】

本発明の電着塗料は、着色顔料を含まないクリアーな組成物として使用することも出来るし、また、公知慣用の顔料を含有する着色塗料として使用することも出来る。

【0241】

着色塗料とする場合に使用される顔料の代表的なものとしては、カーボン・ブラック、フタロシアニン・ブルー、フタロシアニン・グリーンまたはキナクリドン・レッドの如き、各種の有機系顔料；酸化チタン、酸化鉄、チタンイエローもしくは銅クロムブラックの如き各種の金属酸化物系の無機系顔料；さらには、クレームもしくはタルクの如き体質顔料

50

等が挙げられる。

【0242】

また、本発明の電着塗料には、さらに、硬化触媒、流動調整剤、染料、レベリング剤、レオロジーコントロール剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤または可塑剤などのような、公知慣用の種々の添加剤類などをも配合することが出来る。

【0243】

前記した添加剤類のうち、硬化触媒として特に代表的なもののみを例示するにとどめれば、前記したようなポリシロキサン (a - 2) の調製に使用されるものとして、すでに、前掲しているような各種の触媒類を使用することも出来るし、これらの諸化合物に加えて、テトラメチルホスホニウム塩、テトラエチルホスホニウム塩、テトラブチルホスホニウム塩、トリメチル (2 - ヒドロキシプロピル) ホスホニウム塩、トリフェニルホスホニウム塩またはベンジルホスホニウム塩類などであって、対アニオンとして、たとえば、フルオライド、クロライド、ブロマイドまたはカルボキシレートの如き、各種のアニオンを有するような種々の化合物を使用することも出来る。

10

【0244】

こうした各種の触媒類は、電着浴の安定性を維持するために、水性樹脂 (W - 3) ~ (W - 4) に含有される親水性基の種類に応じて、適宜選択して使用しなければならない。

【0245】

上述の硬化触媒を添加する場合には、かかる硬化触媒の添加量を、電着塗料に含有される樹脂固形分の合計量の100重量部に対して、0.01 ~ 15重量部の範囲に、好ましくは0.05 ~ 10重量部の範囲に、特に好ましくは0.1 ~ 5重量部の範囲に、設定するのが適切である。

20

【0246】

また、本発明の電着塗料の安定性を向上させ、且つ、塗膜の平滑性を向上させる目的で、上記した如き各種の有機溶剤類を添加することができる。特に好ましい溶剤は、各種のアルコール類、グリコールエーテル類もしくはケトン類等の親水性溶剤である

【0247】

上述した水性樹脂 (W - 3) ~ (W - 4) から本発明の電着塗料を調製するには、これらの水性樹脂を必要に応じて水あるいは親水性の溶剤類を含有する水で希釈して、樹脂固形分濃度2 ~ 40%、好ましくは4 ~ 20%程度になるように調整すればよい。

30

【0248】

化合物 (D) と水性樹脂 (W - 3) ~ (W - 4) のそれぞれとから本発明の電着塗料を得るには、化合物 (D) が、それ自体、水溶性のものであったり、水分散体であったり、或る程度の親水性を有するようなものであったりする場合には、当該化合物 (D) と水性樹脂 (W - 3) ~ (W - 4) のそれぞれとを単に混合するのみで、均一に溶解ないしは均一に分散した形の電着塗料を得ることが出来る。

【0249】

しかしながら、当該化合物 (D) の親水性が低い等の理由により、均一に溶解ないしは均一に分散した形の電着塗料を得ることが出来ない場合には、(W - 3) の前駆体である (C - 3) とポリシロキサン (p) との混合物もしくは縮合物、あるいは、(W - 4) の前駆体である (C - 4) とポリシロキサン (p) との混合物もしくは縮合物、などと (D) との混合物を水あるいは親水性の溶剤類を含有する水に溶解せしめたり、あるいは、分散せしめることによって、均一に溶解ないしは均一に分散した形の電着塗料を得ることが出来る。

40

【0250】

本発明の電着塗料を塗装する塗装物としての基材は、各種の導電性を有する素材が使用されているものであればいずれのものでも良いが、その代表的なものとしては、鉄、銅、アルミニウム等の各種の金属類；亜鉛、錫、クロムあるいはアルミニウムをメッキしたメッキ鋼板類；前記の各種金属の表面をクロム酸もしくは磷酸等で化成処理して得られる化成処理金属類；陽極酸化処理を施したアルミニウムの如き各種の電解処理金属類等が挙げ

50

られる。

【0251】

本発明の電着塗料を上記した如き各種の被塗物に電着塗装するには、公知慣用の方法を適用することが出来る。

【0252】

カチオン性基を含有する水性樹脂から調製された電着塗料を塗装するには、被塗物を陰極として対極との間で電圧を印加すればよいし、アニオン性基を含有する水性樹脂から調製された電着塗料を塗装するには、被塗物を陽極として対極との間で電圧を印加すればよい。

【0253】

その場合、本発明の電着塗料を含有する電着浴の温度としては、好ましくは約15～35、印加電圧としては50～400ボルト、印加時間としては、30秒～10分程度の条件で塗装を行えばよい。

【0254】

この様にして得られる塗装物は、未水洗のままで、あるいは水洗したのちに、100～180程度の温度で10～30分間程度焼付することにより、耐曝露汚染性ならびに耐酸性雨性等の耐久性に優れた硬化塗膜を有する塗装物となり得る。

【0255】

【実施例】

次に、本発明を、参考例、実施例および比較例により、一層、具体的に説明をすることにするが、本発明は、決して、これらの例示例のみに限定されるものではない。なお、以下において、部および％は、特に断りの無い限り、すべて、重量基準であるものとする。

【0256】

参考例1〔化合物(D)の調製例〕

温度計、還流冷却器、攪拌機、滴下漏斗および窒素導入管を備えた反応容器に、バーロックDN-980S〔大日本インキ化学工業(株)製の無黄変型ポリイソシアネート樹脂、イソシアネート基含有率=20.7%、有効成分=100%〕の100部、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート(EGMA)の57.4部およびジブチル錫ジアセテートの1部を仕込んで、窒素ガスの通気下に、80に昇温した。次いで、同温度で攪拌しながらメチルエチルケトオキシムの47.2部を30分間で滴下した。次いで、同温度でイソシアネート基が完全に反応するまで10時間の反応を続行して、不揮発分(以下、NVと略記する)が70.0%なるブロックイソシアネートの溶液を得た。以下、これを化合物(D-1)と略記する。

【0257】

参考例2〔化合物(D)の調製例〕

参考例1と同様の反応容器に、エチレングリコールモノエチルエーテル(EGME)の700部を仕込んで、窒素ガスの通気下に80に昇温した。

【0258】

次いで、同温度で、スチレン(ST)の100部、メチルメタアクリレート(MMA)の300部、n-ブチルメタクリレート(BMA)の250部、n-ブチルアクリレート(BA)の100部、N-ブトキシメチルアクリルアミド(BMAM)の200部およびアクリル酸(AA)の50部、EGMEの300部およびtert-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート(TBPO)の50部からなる混合物を、4時間かけて滴下した。

【0259】

滴下終了後も、同温度で、16時間のあいだ攪拌することによって、NVが51.5%で、かつ、数平均分子量(以下、Mnと略記する)が9,800なる、2級アミド基とカルボキシル基を併有する重合体の溶液を得た。以下、これを化合物(D-2)と略記する。

【0260】

10

20

30

40

50

参考例 3〔ポリシロキサン (p) の調製例〕

参考例 1 と同様の反応容器に、メチルトリメトキシシラン (MTMS) の 2, 428 部を仕込んで、80 まで昇温し、次いで、同温で、「AP-3」[大八化学工業所 (株) 製の、イソプロピルアシッドホスフェートの商品名] の 0.3 部と、脱イオン水の 354 部との混合物を、約 1 時間を要して滴下した。

【0261】

滴下終了後も、同温度で、4 時間のあいだ攪拌を行なったのち、減圧蒸留で、メタノール (MEOH) を除くことによって、メトキシ基の含有率が約 35% で、Mn が 1, 000 なる、目的とするポリシロキサン (MTMS の部分加水分解縮合物) を得た。以下、これをポリシロキサン (p-1) と略記する。

10

【0262】

参考例 4〔ポリシロキサン (p) の調製例〕

参考例 1 と同様の反応容器に、MTMS の 2, 201 部と、フェニルトリメトキシシラン (PTMS) の 475 部とを仕込んで、80 まで昇温し、次いで、同温で、「AP-3」の 0.3 部と脱イオン水の 368 部との混合物を、約 1 時間を要して滴下した。

【0263】

滴下終了後も、同温度で、4 時間のあいだ攪拌を行なったのち、減圧蒸留で、MEOH、イソプロピルアルコール (IPA) などのアルコール類を除くことによって、メトキシ基の含有率が約 35% で、かつ、Mn が 1, 200 なる、目的とするポリシロキサン (MTMS と PTMS との部分共加水分解縮合物) を得た。以下、これをポリシロキサン (p-2) と略記する。

20

【0264】

実施例 1

本実施例は、アニオン性基を含有する水性樹脂 (W-3) から調製される電着塗料に関するものある。

【0265】

水性樹脂 (W-3) の調製

参考例 1 と同様の反応容器に、プロピレングリコール - n - プロピルエーテル (PNP) の 124 部と、IPA の 186 部を仕込んで、窒素ガスの通気下に 80 に昇温した。

【0266】

次いで、同温度で、スチレン ST の 100 部、MMA の 300 部、BMA の 274 部、BA の 186 部、3 - メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン (MPTMS) の 30 部、AA の 110 部、PNP の 310 部および TBP の 50 部からなる混合物を、4 時間をかけて滴下した。

30

【0267】

滴下終了後も、同温度で、16 時間のあいだ攪拌することによって、NV が 55.9% で、かつ、Mn が 12, 300 なる、カルボキシル基とトリメトキシシリル基を併有するアクリル系重合体の溶液を得た。以下、これを重合体 (b-3-1) と略記する。

【0268】

引き続いて、参考例 1 と同様の反応容器に、PTMS の 354 部および IPA の 310 部を仕込んで 80 に昇温した。次いで、同温度で、「AP-3」の 2.9 部と、脱イオン水の 96 部との混合物を、5 分間を要して滴下し、同温度で 4 時間のあいだ攪拌を行なって PTMS の加水分解縮合物を調製した。

40

【0269】

しかるのち、¹H-NMR で以て、反応混合物の分析を行ない、PTMS の加水分解が、100% 進行していることを確認した。

【0270】

さらに、この加水分解縮合物に、重合体 (b-3-1) の 660 部を添加し、同温度で、4 時間のあいだ攪拌を行なうことによって、PTMS より得られたポリシロキサンと、重合体 (b-3-1) との縮合反応を行ない、次いで、同温度で、攪拌下に、トリエチル

50

アミン (T E A) の 6 2 部を、5 分間をかけて滴下してカルボキシル基を中和せしめて、複合樹脂を調製した。以下、これを複合樹脂 (C - 3 - 1) と略記する。

【 0 2 7 1 】

ここにおいて、かくして得られた複合樹脂を、¹ H - N M R で分析した処、重合体 (b - 3 - 1) 中に含まれていたトリメトキシシリル基の加水分解が、1 0 0 % 進行していることが判明した。

【 0 2 7 2 】

複合樹脂 (C - 3 - 1) の 1 , 1 8 9 部と、参考例 3 で調製したポリシロキサン (p - 1) の 5 0 5 部とを、室温で混合せしめ、次いで、得られた混合物に、脱イオン水の 1 , 3 1 7 部を、3 0 分間をかけて滴下したのち、減圧蒸留で、M E O H、I P A などのアルコール類を除くことによって、N V が 4 0 . 2 % なる、目的水性樹脂を得た。以下、これを水性樹脂 (W - 3 - 1) と略記する。

【 0 2 7 3 】

電着塗料および硬化塗膜の調製

水性樹脂 (W - 3 - 1) の 1 0 0 部、「タイペーク C R - 9 3」[石原産業 (株) 製のルチル型酸化チタンの商品名] の 1 7 . 2 部および E G M E の 7 4 . 1 部からなる混合物をサンドミルで分散したのち、N V が 1 0 % となるように脱イオン水で希釈して顔料重量濃度 (以下、P W C と略記する) が 3 0 % なる白色の電着塗料を得た。

【 0 2 7 4 】

次いで、この塗料を使用して、アルマイト処理したアルミニウム板を陽極とし、浴温 2 5 、印加電圧 1 5 0 ボルト、印加時間 3 分間なる条件で以て、電着塗装を行った。次いで、アルミニウム板を水で十分に洗浄したのち、1 5 0 で 2 0 分間の焼き付けを行って、膜厚が 2 3 μ m なる白色硬化塗膜を有する塗装板を得た。かくして、得られた硬化塗膜について各種の性能評価を行った結果を第 1 表に示した。

【 0 2 7 5 】

実施例 2

本実施例は、アニオン性基を含有する水性樹脂 (W - 3) から調製される電着塗料に関するものである。

【 0 2 7 6 】

水性樹脂 (W - 3) の調製

内部が窒素ガスで置換された、内容積が 3 リットルなるステンレス製のオートクレーブに、I P A の 9 2 0 部と、マレイン酸モノブチルの 6 8 部、酢酸ビニルの 1 2 0 部、エチルビニルエーテルの 3 5 2 部、ビニルトリス (- メトキシエトキシ) シランの 6 0 部と、重合開始剤たる t e r t - ブチルパーオキシピバレートの 5 0 部とを仕込んだ。

【 0 2 7 7 】

次いで、ここへ、液化採取したクロロトリフルオロエチレンの 4 0 0 部を圧入せしめた。攪拌しながら、6 0 で、1 5 時間の間反応を続行せしめることによって、N V が 5 1 . 3 % で、かつ、M n が 1 0 , 1 0 0 なる、カルボキシル基とトリメトキシシリル基を併有する、目的のフッ素共重合体の溶液を得た。以下、これを (b - 1 - 2) と略記する。

【 0 2 7 8 】

参考例 1 と同様の反応容器に、P T M S の 3 5 4 部および P N P の 3 1 0 部を仕込んで、8 0 に昇温し、次いで、同温度で、「A P - 3」の 2 . 9 部と、脱イオン水の 9 6 部との混合物を、5 分間を要して滴下し、同温度で 4 時間のあいだ攪拌を行なって P T M S の加水分解縮合物を調製した。¹ H - N M R で以て、反応混合物の分析を行ない、P T M S の加水分解が、1 0 0 % 進行していることを確認した。

【 0 2 7 9 】

引き続いて、ここへ、前記重合体 (b - 1 - 2) の 7 8 4 部を添加し、同温度で、4 時間のあいだ攪拌を行なうことによって、P T M S より得られるポリシロキサンと、重合体 (b - 1 - 2) との縮合反応を行ない、次いで、同温度で、攪拌下に、T E A の 1 5 部を、5 分間かけて滴下しカルボキシル基を中和することによって、複合樹脂を調製した。以

10

20

30

40

50

下、これを複合樹脂 (C - 3 - 2) と略記する。

【0280】

かくして得られた複合樹脂を、¹H - NMRで分析した処、重合体 (b - 1 - 2) 中に含まれていたトリメトキシシリル基の加水分解が、100%進行していることが判明した。

【0281】

複合樹脂 (C - 3 - 2) の1, 562部と、参考例3において調製したポリシロキサン (p - 1) の505部とを、室温で混合せしめ、次いで、得られた混合物に脱イオン水の1, 500部を、30分間をかけて滴下したのち、減圧蒸留で、MEOH、IPAなどのアルコール類を除くことによって、NVが40.1%なる、目的水性樹脂を得た。以下、これを水性樹脂 (W - 3 - 2) と略記する。

10

【0282】

電着塗料および硬化塗膜の調製

水性樹脂 (W - 3 - 2) の100部、「タイペークCR - 93」の17.2部およびEGMEの73.8部からなる混合物をサンドミルで分散したのち、NVが10%となるように脱イオン水で希釈してPWCが30%なる白色の電着塗料を得た。

【0283】

次いで、この塗料を使用する以外は、実施例1と同様に電着塗装、水洗ならびに焼き付けを行って、膜厚が21μmなる白色硬化塗膜を有する塗装板を得た。かくして、得られた硬化塗膜について各種の性能評価を行った結果を第1表に示した。

20

【0284】

実施例3

本実施例は、アニオン性基を含有する水性樹脂 (W - 3) から調製される電着塗料に関するものである。

【0285】

水性樹脂 (W - 3) の調製

参考例1と同様の反応容器に、シクロヘキシルトリメトキシシレン (CHTMS) の1, 467部、PNPの124部およびIPAの186部を仕込んで、窒素ガスの通気下に、80℃に昇温した。

【0286】

次いで、同温度で、STの100部、MMAの300部、BMAの279部、BAの186部、AAの135部、PNPの310部およびtert - ブチルパーオキシ - 2, 2 - ジメチル - 3 - トリメトキシシリルプロパノエート (TBPO TMS) の50部からなる混合物を、4時間に亘って滴下した。

30

【0287】

滴下終了後も、同温度で、2時間のあいだ攪拌を行ったのち、さらに同温度にて、「AP - 3」の11.6部および脱イオンの388部との混合物を5分をかけて滴下し、引き続き同温度で、18時間のあいだ攪拌を行なった。

【0288】

次いで、同温度で、TEAの140部を、5分間をかけて滴下してカルボキシル基を中和することによって、複合樹脂を調製した。以下、これを複合樹脂 (C - 3 - 3) と略記する。この複合樹脂を、¹H - NMRで分析した処、CHTMSおよびアクリル樹脂に結合したTBPO TMSに由来するトリメトキシシリル基の加水分解反応は、100%進行していることが確認できた。

40

【0289】

複合樹脂 (C - 3 - 3) の842部と、参考例4で調製したポリシロキサン (p - 2) の586部とを、室温で混合せしめ、次いで、得られた混合物に脱イオン水の1, 211部を、30分間をかけて滴下したのちに、減圧蒸留で、メタノールと、IPAなどのアルコール類を除くことによって、NVが40.2%なる、目的水性樹脂を得た。以下、これを水性樹脂 (W - 3 - 3) と略記する。

50

【0290】

電着塗料および硬化塗膜の調製

水性樹脂(W-3-3)の100部、「タイペークCR-93」の17.2部およびEGMEの74.1部からなる混合物をサンドミルで分散したのち、NVが10%となるように脱イオン水で希釈してPWCが30%なる白色の電着塗料を得た。

【0291】

次いで、この塗料を使用する以外は、実施例1と同様に電着塗装、水洗ならびに焼き付けを行って、膜厚が23μmなる白色硬化塗膜を有する塗装板を得た。かくして、得られた硬化塗膜について各種の性能評価を行った結果を第1表に示した。

【0292】

実施例4

本実施例は、アニオン性基を含有する水性樹脂(W-4)から調製される電着塗料に関するものである。

【0293】

水性樹脂(W-4)の調製

参考例1と同様の反応容器に、PTMSの884部、PNPの124部およびIPAの186部を仕込んで、窒素ガスの通気下に80℃に昇温した。

【0294】

次いで、同温度で、STの100部、MMAの300部、BMAの224部、BAの186部、AAの110部、2-ヒドロキシエチルメタクリレート(HEMA)の50部、MPTMSの30部、PNPの310部およびTBPOの50部からなる混合物を、4時間に亘って滴下した。

【0295】

滴下終了後も、同温度で2時間のあいだ攪拌を行ったのち、さらに同温度にて、「AP-3」の7.2部および脱イオン水の241部との混合物を5分をかけて滴下し、引き続き同温度で、18時間のあいだ攪拌を行なった。次いで、同温度で、TEAの154部を、5分をかけて滴下してカルボキシル基を中和することによって、複合樹脂を得た。以下これを複合樹脂(C-4-1)と略記する。

【0296】

この複合樹脂を、¹H-NMRで以て分析した処、PTMSおよびMPTMSに由来するトリメトキシシリル基の加水分解反応は、100%進行していることが確認できた。

【0297】

複合樹脂(C-4-1)の1,182部と、参考例3において調製したポリシロキサン(p-1)の505部とを、室温で混合せしめ、次いで、得られた混合物に、脱イオン水の1,317部を、30分をかけて滴下したのちに、減圧蒸留で、MEOH、IPAなどのアルコール類を除くことによって、NVが40.2%なる、目的水性樹脂を得た。以下これを水性樹脂(W-4-1)と略記する。

【0298】

電着塗料および硬化塗膜の調製

水性樹脂(W-4-1)の100部、参考例1で調製した化合物(D-1)の4.7部、EGMEの83.7部および「タイペークCR-97」[石原産業(株)製のルチル型酸化チタンの商品名]の18.6部からなる混合物をサンドミルで分散して得られた白色塗料を413部の脱イオン水に分散せしめて、NVが10%でPWCが30%なる白色電着塗料を調製した。

【0299】

次いで、この塗料を使用し、且つ、180℃で20分間の焼き付け条件を適用する以外は、実施例1と同様に電着塗装、水洗ならびに焼き付けを行って、膜厚が22μmなる白色硬化塗膜を有する塗装板を得た。かくして、得られた硬化塗膜について各種の性能評価を行った結果を第1表に示した。

【0300】

10

20

30

40

50

実施例 5

本実施例は、アニオン性基を含有する水性樹脂（W - 4）から調製される電着塗料に関するものである。

【0301】

実施例 4 で調製した水性樹脂（W - 4 - 1）の 100 部、「ウォーターゾル S - 695」[大日本インキ化学工業（株）製の、メチルエーテル化メチロールメラミン樹脂水溶液の商品名、NV = 66%] の 10.8 部、EGME の 94.2 部および「タイペーク CR - 97」の 20.3 部からなる混合物をサンドミルで分散して得られた白色塗料を 471 部の脱イオン水に分散せしめて、NV が 10% で PWC が 30% なる白色電着塗料を調製した。

10

【0302】

次いで、この塗料を使用する以外は、実施例 1 と同様に電着塗装、水洗ならびに焼き付けを行って、膜厚が 22 μm なる白色硬化塗膜を有する塗装板を得た。かくして、得られた硬化塗膜について各種の性能評価を行った結果を第 1 表に示した。

【0303】

実施例 6

本実施例は、アニオン性基を含有する水性樹脂（W - 4）から調製される電着塗料に関するものである。

【0304】

水性樹脂（W - 4）の調製

20

参考例 1 と同様の反応容器に、PTMS の 884 部、PNP の 124 部および IPA の 186 部を仕込んで、窒素ガスの通気下に 80 に昇温した。

【0305】

次いで、同温度で、ST の 100 部、MMA の 300 部、BMA の 174 部、BA の 186 部、AA の 110 部、BMAM の 100 部、MPTMS の 30 部、PNP の 310 部および TBPO の 50 部からなる混合物を、4 時間に亘って滴下した。

【0306】

滴下終了後も、同温度で 2 時間のあいだ攪拌を行ったのち、さらに同温度にて、「AP - 3」の 7.2 部および脱イオン水の 241 部との混合物を 5 分をかけて滴下し、引き続き同温度で、10 時間のあいだ攪拌を行なった。次いで、同温度で、TEA の 154 部を、5 分をかけて滴下してカルボキシル基を中和することによって、複合樹脂を得た。以下これを複合樹脂（C - 4 - 2）と略記する。

30

【0307】

この複合樹脂を、 ^1H -NMR で以て分析した処、PTMS および MPTMS に由来するトリメトキシシリル基の加水分解反応は、100% 進行していることが確認できた。

【0308】

複合樹脂（C - 4 - 2）の 1,182 部と、参考例 3 において調製したポリシロキサン（p - 1）の 505 部とを、室温で混合せしめ、次いで、得られた混合物に、脱イオン水の 1,317 部を、30 分をかけて滴下したのちに、減圧蒸留で、MEOH、IPA などのアルコール類を除くことによって、NV が 40.5% なる、目的水性樹脂を得た。以下、これを水性樹脂（W - 4 - 2）と略記する。

40

【0309】

電着塗料および硬化塗膜の調製

水性樹脂（W - 4 - 2）の 100 部、EGME の 75.9 部および「タイペーク CR - 97」の 17.4 部からなる混合物をサンドミルで分散して得られた白色塗料を 386 部の脱イオン水に分散せしめて、NV が 10% で PWC が 30% なる白色電着塗料を調製した。

【0310】

次いで、この塗料を使用する以外は、実施例 1 と同様に電着塗装、水洗ならびに焼き付けを行って、膜厚が 22 μm なる白色硬化塗膜を有する塗装板を得た。かくして、得られ

50

た硬化塗膜について各種の性能評価を行った結果を第 1 表に示した。

【 0 3 1 1 】

実施例 7

本実施例は、カチオン性基を含有する水性樹脂 (W - 4) から調製される電着塗料に関するものである。

【 0 3 1 2 】

水性樹脂 (W - 4) の調製

参考例 1 と同様の反応容器に、メチルフェニルジメトキシシラン (M P D M S) の 3 7 7 部、シクロヘキシルメチルジメトキシシラン (C H M D M S) の 3 8 8 部、 P N P の 1 2 4 部、 I P A の 1 8 6 部とを仕込んで、窒素ガスの通気下に、 8 0 に昇温した。

10

【 0 3 1 3 】

次いで、同温度で、 S T の 1 0 0 部、 M M A の 2 0 0 部、 B M A の 1 9 4 部、 B A の 1 8 6 部、 2 - ジメチルアミノエチルメタクリレートの 2 4 0 部、 H E M A の 5 0 部、 M P T M S の 3 0 部、 P N P の 3 1 0 部およびアゾビスイソブチロニトリル (A I B N) の 5 0 部からなる混合物を、 4 時間に亘って滴下した。

【 0 3 1 4 】

滴下終了後も、同温度で、 2 時間のあいだ攪拌を行ったのち、さらに同温度にて、「 A P - 3 」の 6 . 7 部および脱イオン水の 2 2 3 部との混合物を 5 分をかけて滴下し、引き続き同温度で、 1 8 時間のあいだ攪拌を行なった。

【 0 3 1 5 】

次いで、同温度で、酢酸の 8 3 部を、 5 分間で滴下して 3 級アミノ基を中和することにより、複合樹脂を得た。以下、これを複合樹脂 (C - 4 - 3) と略記する。この複合樹脂を、¹ H - N M R で以て分析した処、 M P D M S 、 C H M D M S および M P T M S に由来するトリメトキシシリル基の加水分解反応は、 1 0 0 % 進行していることが確認できた。

20

【 0 3 1 6 】

複合樹脂 (C - 4 - 3) の 1 , 1 0 6 部と、参考例 3 において調製したポリシロキサン (p - 1) の 5 0 5 部とを、室温で混合せしめ、次いで、得られた混合物に、脱イオン水の 1 , 3 2 4 部を、 3 0 分間かけて滴下したのちに、減圧蒸留で、 M E O H 、 I P A などのアルコール類を除くことによって、 N V が 4 0 . 4 % なる、目的水性樹脂を得た。以下これを水性樹脂 (W - 4 - 3) と略記する。

30

【 0 3 1 7 】

水性樹脂 (W - 4 - 3) の 1 0 0 部、参考例 1 で調製した化合物 (D - 1) の 4 部、 E G M E の 8 3 . 7 部および「タイペーク C R - 9 7 」の 1 8 . 6 部からなる混合物をサンドミルで分散して得られた白色塗料を 4 1 3 部の脱イオン水に分散せしめて、 N V が 1 0 % で P W C が 3 0 % なる白色電着塗料を調製した。

【 0 3 1 8 】

次いで、この塗料を使用し、被塗物であるアルマイト処理アルミニウム板を陰極とし、且つ、 1 8 0 で 2 0 分間の焼き付け条件を適用する以外は、実施例 1 と同様に電着塗装、水洗ならびに焼き付けを行って、膜厚が 2 2 μ m なる白色硬化塗膜を有する塗装板を得た。かくして、得られた硬化塗膜について各種の性能評価を行った結果を第 1 表に示した。

40

【 0 3 1 9 】

比較例 1

本比較例は、アニオン性基を含有する水性樹脂から調製されるアクリル樹脂系電着塗料に関するものである。

【 0 3 2 0 】

「 0 4 2 7 」

参考例 1 と同様の反応容器に、 I P A の 4 7 0 部を仕込んで、窒素ガスの通気下に、 8 0 に昇温した。次いで、同温度で、 S T の 1 0 0 部、 M M A の 3 0 0 部、 B M A の 3 0 7 部、 B A の 1 8 6 部、 H E M A の 5 0 部、 A A の 5 7 部、 I P A の 4 5 0 部および T B

50

P O の 5 0 部からなる混合物を、4 時間をかけて滴下した。

【 0 3 2 1 】

滴下終了後も、同温度で、1 0 時間のあいだ攪拌することによって、N V が 5 2 . 7 % で、かつ、M n が 1 1 , 8 0 0 なる、水酸基とカルボキシル基を有するアクリル系重合体の溶液を得た。以下、これを重合体 (R - 1) と略記する。

【 0 3 2 2 】

重合体 (R - 1) の 1 0 0 部、参考例 1 で調製したブロックイソシアネートである化合物 (D - 1) の 9 . 9 部および「タイペーク C R - 9 3 」の 2 5 . 5 部からなる混合物をサンドミルで分散して P W C が 3 0 % なる白色組成物を得た。

【 0 3 2 3 】

次いで、この白色組成物の 1 0 0 部と T E A の 3 . 8 部の混合物を、N V が 1 0 % となるように脱イオン水に分散せしめて、P W C が 3 0 % なる比較対照用のアクリル樹脂とブロックイソシアネートを含有する白色電着塗料を調製した。この塗料を使用し、且つ、1 8 0 で 2 0 分間の焼き付け条件を適用する以外は、実施例 1 と同様に電着塗装、水洗ならびに焼き付けを行って、膜厚が 2 1 μ m なる白色硬化塗膜を有する塗装板を得た。かくして、得られた硬化塗膜について各種の性能評価を行った結果を第 1 表に示した。

【 0 3 2 4 】

比較例 2

本比較例は、アニオン性基を含有する水性樹脂から調製されるアクリル樹脂系電着塗料に関するものである。

【 0 3 2 5 】

比較例 1 で調製した重合体 (R - 1) の 1 0 0 部、「ウォーターゾル S - 6 9 5 」1 4 . 1 部および「タイペーク C R - 9 3 」の 2 6 . 6 部からなる混合物をサンドミルで分散して、P W C が 3 0 % なる白色組成物を得た。

【 0 3 2 6 】

次いで、この白色組成物の 1 0 0 部と T E A の 3 . 6 部の混合物を、N V が 1 0 % となるように脱イオン水に分散せしめて、P W C が 3 0 % なる比較対照用のアクリル樹脂とメラミン樹脂を含有する白色電着塗料を調製した。この塗料を使用する以外は、実施例 1 と同様に電着塗装、水洗ならびに焼き付けを行って、膜厚が 2 2 μ m なる白色硬化塗膜を有する塗装板を得た。かくして、得られた硬化塗膜について各種の性能評価を行った結果を第 1 表に示した。

【 0 3 2 7 】

比較例 3

「 0 5 2 0 」

本比較例は、カチオン性基を含有する水性樹脂から調製されるアクリル樹脂系電着塗料に関するものである。

【 0 3 2 8 】

参考例 1 と同様の反応容器に、P N P の 5 0 0 部、I P A の 2 0 0 部とを仕込んで、窒素ガスの通気下に 8 0 に昇温した。

【 0 3 2 9 】

次いで、同温度で、S T の 1 0 0 部、M M A の 2 0 0 部、B M A の 2 2 4 部、B A の 1 8 6 部、2 - ジメチルアミノエチルメタクリレートの 2 4 0 部、H E M A の 5 0 部、P N P の 3 0 0 部および A I B N の 5 0 部からなる混合物を、4 時間に亘って滴下した。

【 0 3 3 0 】

滴下終了後も、同温度で、1 3 時間のあいだ攪拌を行って、N V が 5 0 . 2 % で、M n が 9 , 8 0 0 なる、3 級アミノ基と水酸基とを含有するアクリル系重合体の溶液を得た。以下、この重合体を (R - 2) と略記する。

【 0 3 3 1 】

重合体 (R - 2) の 1 0 0 部、参考例 1 で調製したブロックイソシアネートである化合物 (D - 1) の 9 . 9 部および「タイペーク C R - 9 3 」の 2 4 . 5 部からなる混合物を

10

20

30

40

50

サンドミルで分散してPWCが30%なる白色組成物を得た。

【0332】

次いで、この白色組成物の100部と酢酸の3.4部の混合物を、NVが10%となるように脱イオン水に分散せしめて、PWCが30%なる比較対照用のアクリル樹脂とブロックイソシアネートを含有する白色電着塗料を調製した。この塗料を使用し、被塗物であるアルマイト処理アルミニウム板を陰極とし、且つ、180 で20分間の焼き付け条件を適用する以外は、実施例7と同様に電着塗装、水洗ならびに焼き付けを行って、膜厚が21 μ mなる白色硬化塗膜を有する塗装板を得た。かくして、得られた硬化塗膜について各種の性能評価を行った結果を第1表に示した。

【0333】

【表1】

第1表(1)		実施例				
		1	2	3	4	5
塗膜性能	耐候性	94	97	95	89	90
	耐汚染性	1.4	2.0	2.2	2.7	2.5
	耐酸性	◎	◎	◎	◎	○
耐酸性試験の保持条件		B	B	B	B	B

10

【0334】

《第1表の脚注》

「耐候性」：サンシャイン・ウエザオメーターによる、3,000時間に亘る曝露を行なったのちの、塗膜の60度鏡面反射率(%)なる光沢値を、未曝露時における、塗膜の同上の光沢値で以て除して、それを、100倍した値(光沢保持率：%)を表示したものである。その値が大きいほど、耐候性が良好であるということを示している。

20

【0335】

「耐汚染性」：屋外において、2ヵ月間に亘る曝露を行なったのちの未洗浄の塗膜と、未曝露時の塗膜との色差(E)を表示したものである。その値が、ゼロに近いほど、耐汚染性が良好であることを示している。

【0336】

「耐酸性」：「耐酸性雨性」の代用試験として行なっているものであり、それぞれの硬化塗膜の表面上に、10%硫酸水溶液の0.1ミリ・リットルを載せた試験板を、下記の条件で保持したのち、塗膜表面を水洗乾燥してから、その表面の状態を、目視により評価判定したものである。その際の評価判定の基準は下記の通りである。

30

【0337】

保持条件A：25 で1日間保持

保持条件B：60 の熱風乾燥器中に、30分間のあいだ保持

【0338】

...エッチングなし

...若干ながら、エッチングあり

...光沢が低下している

×...エッチングが著しい

40

【0339】

【表2】

第 1 表 (2)		実 施 例		比 較 例		
		6	7	1	2	3
塗 膜 性 能	耐 候 性	9 1	9 1	2 1	1 5	1 7
	耐 汚 染 性	2 . 1	2 . 3	8 . 5	8 . 9	9 . 1
	耐 酸 性	◎	◎	△	×	×
耐 酸 性 試 験 の 保 持 条 件		B	A	B	B	A

【 0 3 4 0 】

【 発 明 の 効 果 】

10

以上のようにして得られる、本発明の電着塗料は、光沢保持性、耐曝露汚染性及び耐酸性雨性等の耐久性に極めて優れる硬化塗膜を与えるものであって、建材等の各種の屋外用途に使用される金属類の塗装用として極めて実用性の高いものである。

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開平03-043469(JP,A)
特開平03-043468(JP,A)
特開平08-292314(JP,A)
特開昭64-090271(JP,A)
特開昭63-251463(JP,A)
特開平02-218769(JP,A)
特開平04-023873(JP,A)
特開平03-039369(JP,A)
特開昭62-059676(JP,A)
特開平09-310045(JP,A)
特開平09-220525(JP,A)
特開平03-281679(JP,A)
特開平06-336564(JP,A)
特開昭64-075575(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C09D1/00-201/10